

**APLICACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA EN EL TRATAMIENTO DE
AGUAS DE RETORNO COMO ALTERNATIVA PARA LA MITIGACIÓN DEL
IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DEL FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO**

**MARIA JOSÉ DIAZ MOLANO
CAMILA ALEJANDRA LIZARAZO CASTELLANOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

**APLICACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA EN EL TRATAMIENTO DE
AGUAS DE RETORNO COMO ALTERNATIVA PARA LA MITIGACIÓN DEL
IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DEL FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO**

MARIA JOSÉ DIAZ MOLANO

CAMILA ALEJANDRA LIZARAZO CASTELLANOS

**Proyecto de grado presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero de Petróleos**

Director

HARVING DÍAZ CONSUEGRA

Ingeniero de Petróleos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2018

DEDICATORIA

A Dios por guiarme a lo largo de estos años, por darme fortaleza, sabiduría y fe para avanzar.

A mis padres, Martha Castellanos y Néstor Lizarazo, por su apoyo y amor incondicional, por confiar siempre en mí y acompañarme en cada uno de mis proyectos, sin su ayuda no sería posible. Este logro es gracias a ustedes y para ustedes, los amo.

A mis hermanas, Daniela y Valentina, por ser mis compañeras de vida y compartir mis sueños, logros y fracasos.

A mi Noni Vita por su inmenso cariño y ser fuente de inspiración.

A mi compañera de tesis y mejor amiga, María José Díaz, por su amistad, por cada risa y lágrima compartida a lo largo de la carrera, y por todos los esfuerzos que hoy nos permiten terminar exitosamente, lo logramos ami.

A mis docentes, por sus grandes enseñanzas en mi formación académica y personal.

Gracias a la Universidad Industrial de Santander por formarme como Ingeniera y regalarme grandes amigos que me acompañaron en este camino, especialmente a: Majo, Manu, George, Corne, Chaquis, Albert, gracias por su amistad.

Camila Lizarazo

DEDICATORIA

A Dios, por acompañarme en mi camino, por guiar mis pasos y bendecir cada decisión que tomo. A él debo la fortaleza y seguridad que facilitan el alcance de mis objetivos.

A mi mamá, por su esfuerzo y dedicación en mi formación personal y profesional. A mi nonita, por su alcahuetería y sus enseñanzas de vida. A ellas por su inalcanzable apoyo, su amor y gran ejemplo que hoy son mi motivación más grande.

A mi papá, por su serenidad y positivismo, por ser fuente de tranquilidad y mi salvavidas frente a la adversidad.

A nuestro director de proyecto, cuya paciencia y aportes hicieron posible la culminación de este proyecto.

A los docentes y administrativos quienes han sido parte de mi aprendizaje, por compartir su sabiduría y experiencias conmigo.

A la Universidad Industrial de Santander por nutrir mis facultades y darme las herramientas necesarias para forjarme una vida integral.

A mi mejor amiga y compañera de proyecto, por su compromiso como estudiante y su incondicionalidad como amiga. Gracias por estar siempre presente, por ser mi sostén y brindarme su cariño.

Y a todos mis compañeros y amigos con los cuales compartí esta experiencia, por incentivarme a seguir adelante, por brindarme una mano cuando la necesité y por recordarme que siempre hay que ser feliz.

A la vida, por cada oportunidad.

Muchas gracias,

María José.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, en quien todo podemos.

A nuestros padres, fuente inalcanzable de motivación y de amor.

A nuestra familia y amigos, motivos de risas y gratas experiencias.

A nuestro Director, Ingeniero Harving Díaz, por su apoyo en el proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1.GENERALIDADES	20
1.1.YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES.....	20
1.1.1.Lutitas..	21
1.2.FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO	22
1.2.1.Fluido de fractura.....	23
1.2.1.1.Agua.....	24
1.2.1.2.Apuntalantes.....	24
1.2.1.3.Aditivos.	24
1.2.2.Fluido de retorno.....	26
2.METODOLOGÍA	27
2.1.REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	27
2.1.1.Nanotecnología Aplicable al Tratamiento del Agua.	27
2.1.2.Casos de Fracturamiento Hidráulico en No Convencionales.....	28
2.2.SELECCIÓN Y COMPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN	29
2.3.CLASIFICACIÓN DE LA INFORMACIÓN.....	29
3.NANOTECNOLOGÍA	31
3.1.SÍNTESIS NANOPARTÍCULAS.....	31
3.2.NANOMATERIALES EN LA ADSORCIÓN.....	34
3.2.1.Nanoadsorbentes a base de carbono.....	36
3.2.2.Nanoadsorbentes metálicos.....	39
3.3.NANOMATERIALES EN PROCESOS DE MEMBRANA.....	42
3.3.1.Membrana de Nanocompuestos.....	46
3.3.2.Nanomateriales a Base de Carbono.....	47

3.3.3.Nanofiltración.....	50
3.4.NANOMATERIALES EN LA FOTOCATÁLISIS	54
4.ANÁLISIS COMPOSICIONAL / COMPORTAMENTAL DE FLUIDOS EN EL FRACTURAMIENTO HIDRAULICO	56
4.1.COMPOSICION DEL FLUIDO DE FRACTURA.....	56
4.2.CASOS DE ESTUDIO	59
4.2.1.Formación Marcellus.....	61
4.2.2.Formación Barnett..	65
4.2.3.Formación Niobrara.	68
4.2.4.Formación Eagle Ford.....	70
4.2.5.Formación Vaca Muerta.....	72
4.3.PARAMETROS QUE AFECTAN EL FLUIDO DE FRACTURA.....	76
5.ANTECEDENTES DEL TRATAMIENTO DE AGUAS DE RETORNO	85
5.1.DISPOSICIÓN FINAL	85
5.2.REUSO Y RECICLAJE	86
5.3.TRATAMIENTO AGUA DE RETORNO	88
5.3.1.Grasas y aceites..	89
5.3.2.Sólidos Suspendidos..	90
5.3.3.Dureza.	91
5.3.4.Sólidos disueltos.	91
6.SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL AGUA DE RETORNO IMPLEMENTANDO NANOTECNOLOGÍA	94
6.1.ETAPAS DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO.....	94
6.1.1.Coagulación.....	94
6.1.2.Membrana de Ultrafiltración.	95
6.1.3.Membrana de Nanofiltración.	95

6.2.EVALUACIÓN DE TRATAMIENTO DEL AGUA DE RETORNO	96
6.2.1.Tratamiento formación Niobrara.	97
6.2.2.Tratamiento formación Eagle Ford.....	98
6.2.3.Tratamiento formación Barnett.....	99
6.2.4.Tratamiento formación Vaca Muerta.....	101
6.2.5.Tratamiento formación Marcellus.....	102
6.3.YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES EN COLOMBIA.....	104
7.CONCLUSIONES	107
8.RECOMENDACIONES	109
BIBLIOGRAFÍA.....	110
ANEXOS	117

LISTA DE GRÁFICOS

	Pág.
Gráfico 1. Tasa de rechazo de compuestos inorgánicos en membrana de Nanofiltración.....	51
Gráfico 2. Resultados de la tasa de rechazo de TDS y DOC	54
Gráfico 3. Comportamiento de componentes inorgánicos en el fluido de fractura y agua de retorno.....	63
Gráfico 4. Comportamiento de Aceite y grasa, BOD, DOC, TOC en el fluido de fractura y agua de retorno.....	64
Gráfico 5. Comportamiento de Aceite y grasa, BOD, DOC, TOC en el fluido de fractura y agua de retorno de la Formación Barnett.....	67
Gráfico 6. Comportamiento de componentes inorgánicos en el fluido de fractura y agua de retorno de la Formación Barnett.....	67
Gráfico 7. Componentes críticos agua de retorno: TDS, Calcio, Cloruro, Sodio	75
Gráfico 8. Componentes agua de retorno: Hierro, Bario, Estroncio, Magnesio, Potasio.....	76

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Síntesis de Nanopartículas	32
Figura 2. Adsorción vs Absorción	34
Figura 3. Nanoadsorbentes en Tratamiento de agua.....	35
Figura 4. Lámina de Grafeno	36
Figura 5. Clasificación del nanotubo de carbono	37
Figura 6. Separación de emulsión aceite/agua con nanopartículas magnéticas	40
Figura 7. Clasificación de las membranas	43
Figura 8. Factores que afectan la formación de incrustaciones en membranas	44
Figura 9. Comportamiento de la concentración de sólidos disueltos a través del tiempo.	60
Figura 10. Presencia de sólidos disueltos en el polímero	78
Figura 11. Parámetros del agua de retorno a tratar	89

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Aditivos empleados en la formulación del fluido de fractura.	25
Tabla 2. Métodos para sintetizar nanopartículas	32
Tabla 3. Concentraciones de la muestra y Eficiencia de remoción.....	41
Tabla 4. Membranas de nanocompuestos con grafeno	49
Tabla 5. Resultados del tratamiento del agua de retorno con Nanofiltración	52
Tabla 6. Aditivos más empleados en el fluido de fractura en pozos de aceite ..	57
Tabla 7. Aditivos más empleados en el fluido de fractura en pozos de gas.....	58
Tabla 8. Volumen de agua inyectada y agua de retorno.....	61
Tabla 9. Composición Agua fresca - Agua de retorno Marcellus	62
Tabla 10. Composición Fluido de fractura y Agua de retorno Barnett.....	66
Tabla 11. Composición Agua fresca - Agua de retorno Niobrara.....	69
Tabla 12. Composición Agua de retorno Eagle Ford	71
Tabla 13. Composición agua de retorno y requerimiento de agua.....	73
Tabla 14. Composición Agua de Retorno Casos de estudio.....	74
Tabla 15. Concentraciones críticas en el fluido de fractura	79
Tabla 16. Concentraciones máximas en el fluido de fractura	81
Tabla 17. Especificaciones del agua de retorno tratada	82
Tabla 18. Especificaciones agua de retorno Marcellus.....	83
Tabla 19. Requerimientos de calidad del agua de retorno para el reúso en fluidos de fractura.....	84
Tabla 20. Gestión de Aguas Residuales en Marcellus.....	88
Tabla 21. Tecnologías de tratamiento de agua de retorno	93
Tabla 22. Tratamiento agua de retorno Formación Niobrara	97

Tabla 23. Tratamiento agua de retorno Formación Eagle Ford	98
Tabla 24. Tratamiento agua de retorno Formación Barnett	99
Tabla 25: Segundo ciclo de tratamiento agua de retorno Formación Barnett .	100
Tabla 26. Tratamiento agua de retorno Formación Vaca Muerta.....	101
Tabla 27: Segundo ciclo de tratamiento agua de retorno Formación Vaca Muerta	101
Tabla 28. Tratamiento agua de retorno Formación Marcellus	102
Tabla 29: Segundo ciclo de tratamiento agua de retorno Formación Marcellus	103
Tabla 30. Analogía entre las formaciones La Luna y Eagle Ford.....	105
Tabla 31. Eficiencias de remoción Formación Niobrara.....	117
Tabla 32. Eficiencias de remoción Formación Eagle Ford.....	118
Tabla 33. Eficiencias de remoción Formación Barnett.....	119
Tabla 34. Eficiencias de remoción Formación Vaca Muerta	120
Tabla 35. Eficiencias de remoción Formación Marcellus	121

ANEXOS

Pág.

ANEXO A. Eficiencias de remoción: Tratamiento agua de retorno casos de estudios	117
---	-----

RESUMEN

TÍTULO: APLICACIÓN DE LA NANOTECNOLOGÍA EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS DE RETORNO COMO ALTERNATIVA PARA LA MITIGACIÓN DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL DEL FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO*

AUTORES: MARIA JOSÉ DIAZ MOLANO**

CAMILA ALEJANDRA LIZARAZO CASTELLANOS

PALABRAS CLAVES: YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES, FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO, FLUIDO DE FRACTURA, AGUA DE RETORNO, REÚSO, RECICLAJE, NANOTECNOLOGÍA.

En la actualidad la industria de los hidrocarburos se enfrenta a un gran desafío: la demanda energética alrededor del mundo está creciendo, y debe responder a este llamado mediante la explotación de gas y petróleo de yacimientos no convencionales. Avances tecnológicos en técnicas de perforación y estimulación han logrado convertir estos complejos recursos en fuentes de energía técnica y económicamente viables, sin embargo, han agregado otra preocupación al proceso: el impacto ambiental generado por la utilización de grandes volúmenes de agua, su contaminación y posterior disposición en el medio ambiente.

El presente trabajo de grado se enfoca en la implementación de la nanotecnología para el tratamiento de aguas de retorno del fracturamiento hidráulico de yacimientos no convencionales, como alternativa a los métodos de tratamiento actuales con el fin de reutilizar y reciclar el agua de retorno en etapas posteriores del fracturamiento hidráulico y lograr así una disminución en el impacto ambiental que este último genera.

* Tesis de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Harving Díaz Consuegra, Ingeniero de Petróleos

ABSTRACT

TITLE: NANOTECHNOLOGY APPLICATION IN FLOWBACK WATER TREATMENT AS AN ALTERNATIVE FOR THE MITIGATION OF HYDRAULIC FRACTURING ENVIRONMENTAL IMPACT*

AUTHORS: MARIA JOSÉ DIAZ MOLANO**
CAMILA ALEJANDRA LIZARAZO CASTELLANOS

KEYWORDS: UNCONVENTIONAL RESERVOIRS, HYDRAULIC FRACTURING, FRACTURING FLUID, FLOWBACK WATER, REUSE, RECYCLE, NANOTECHNOLOGY.

Nowadays hydrocarbons industry faces a huge challenge: energetic demand around the world is increasing and it must answer this call by exploiting gas and oil from unconventional reservoirs. Technological advances in drilling and stimulation techniques have turned these complex resources, into technically and economically viable energy sources, however they have added another concern to the process: The environmental impact caused by the use of large volumes of water, its contamination and subsequent disposal in the environment.

The present grade project focusses on the implementation of nanotechnology for the treatment of flowback water from hydraulic fracturing of unconventional reservoirs, as an alternative to current treatment methods in order to reuse and recycle flowback water in later stages of hydraulic fracturing and thus achieve a reduction of the environmental impact that this last one generates.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Director: Harving Díaz Consuegra, Petroleum Engineer.

INTRODUCCIÓN

Siendo la fuente de energía principal en gran parte del mundo, la industria de los hidrocarburos encuentra la necesidad de optimizar recursos y aumentar reservas con el fin de garantizar estabilidad energética y comercial en el mediano y largo plazo, es por esta razón, que busca en su desarrollo no solo la explotación de yacimientos no convencionales como fuente alternativa de recursos, si no la implementación de nuevas técnicas que mejoren la recuperación de fluidos, y que aseguren la actividad del sector.

Una de las preocupaciones más importantes en la implementación de estas técnicas, como es el caso del fracturamiento hidráulico, es la generación de grandes volúmenes de desechos líquidos, en su mayoría aguas residuales contaminadas con altas concentraciones de compuestos orgánicos e inorgánicos, en donde se incluyen: aceites dispersos, metales pesados, sales y gases disueltos, ceras, microorganismos, entre otros, los cuales tienen un gran impacto ambiental tras su disposición.

1. GENERALIDADES

Un yacimiento, generalmente, se entiende como un cuerpo de roca porosa y permeable del subsuelo, que cuenta con una roca madre, una roca almacén, una trampa, un sello impermeable y un proceso de migración de fluidos, que favorecen el almacenamiento de aceite y/o gas, y muchas veces, una columna de agua por debajo del hidrocarburo acumulado.

Con el rápido crecimiento de la economía y el incremento en la demanda energética, las fuentes de hidrocarburos convencionales se han agotado y las no convencionales resultan una alternativa atractiva que contribuye a la producción mundial de aceite y gas.

A continuación, se explicará con mayor detalle en qué consisten los yacimientos no convencionales, más específicamente los yacimientos de Lutitas de gas y de aceite, de interés para el desarrollo del presente proyecto.

1.1. YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES

No existe una definición exacta para los yacimientos de aceite y gas no convencionales; en el 2008, Meckel y Thomasson los definieron con un límite de permeabilidad menor a 0.1md, sin embargo, muchas de las formaciones consideradas como no convencionales, tienen largas extensiones con permeabilidades que superan este valor. Otros los han definido en términos de la interpretación del sistema petrolífero, como yacimientos continuos, centrados en la cuenca, y que carecen de las trampas tradicionales, sin embargo, ninguna de estas definiciones ha podido compilar todas las fases del petróleo en los diferentes tipos de reservorios y sistemas de depositación.

Entonces, se puede decir, que los recursos no convencionales, son aquellas acumulaciones de grandes volúmenes de hidrocarburos omnipresentes en amplias áreas, que no se ven afectados por influencias hidrodinámicas del medio dada su relación permeabilidad/viscosidad, y que requieren del uso de tecnología especializada para alterar ya sea, las propiedades de la roca o las propiedades

del fluido, y así lograr producir petróleo o gas a tasas competitivas comercialmente.¹

Los hidrocarburos presentes en estos tipos de reservorios no han migrado y permanecen aún en la roca generadora, la cual es poco permeable y muy apretada, haciendo que el movimiento del fluido dentro de ella sea muy lento; por lo tanto para su desarrollo y explotación se requiere de técnicas como la estimulación hidráulica, mediante la cual se realizan fracturas a la roca, para liberar el hidrocarburo.²

1.1.1. Lutitas. Dentro de los suministros de aceite y gas no convencionales, se encuentran el aceite y gas en Lutitas, también llamados “shale oil” y “shale gas”. Estos yacimientos están formados por rocas sedimentarias de grano fino (lutitas, limolitas y margas), que no fueron enterradas a profundidades apropiadas, y son ricas en materia orgánica inmadura, y se componen principalmente de carbón, hidrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno.

Las lutitas tienen permeabilidades de matriz muy bajas (cientos de nanodarcies), y bajo la influencia de las altas presiones y temperaturas, y debido al tamaño de sus granos y su disposición compacta, es difícil para los fluidos atrapados en ellas, migrar a un pozo para su extracción, requiriéndose una conexión por fracturas naturales y/o estimulación por fracturamiento hidráulico para su producción a tasas comerciales.

Los recursos de lutitas son abundantes alrededor del mundo, el depósito más grande conocido está en Green River en el oeste de Estados Unidos, con una estimación de 1.5 trillones de barriles de aceite original in-situ.

¹ CANDER, Harris. What Are Unconventional Resources? A Simple Definition Using Viscosity and Permeability. Search and Discovery Article 80217. Mayo, 2012.

² ASOCIACIÓN COLOMBIANA DEL PETRÓLEO. Los Yacimientos No Convencionales y su Importancia para Colombia. Mayo, 2014: Bogotá

Según el Departamento de Energía de Estados Unidos los recursos técnicamente recuperables de shale gas y shale oil son de 7.299 tera pies cúbicos de gas y 345 billones de barriles de petróleo³ respectivamente. Otros depósitos importantes incluyen Australia, Brasil, China, Estonia, Jordania y Marruecos.

1.2. FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

El desarrollo a nivel mundial de los yacimientos no convencionales ha reforzado el empleo del fracturamiento hidráulico como técnica de estimulación de pozo en la industria de los hidrocarburos, con el fin de aumentar las tasas de producción de las formaciones con baja permeabilidad.

El fracturamiento es una operación que se hace típicamente en los yacimientos de gas apretado, y gas de lutitas, así como en los yacimientos de metano en capas de carbón; y consiste en el bombeo de fluidos (fluido fracturante) a presiones altas que superan la presión de fractura de la formación de interés, con el fin del crear fracturas que permiten la liberación y el flujo del petróleo o gas desde la formación hacia el pozo.

La geometría de las fracturas depende de los aditivos agregados al fluido de fractura, ya que estos no solo aseguran el acarreo del propano que impide su cierre, sino que influyen en la presión generada por el sistema y, además, pueden disolver parte de la roca e influir en la rapidez del retorno de los fluidos inyectados y las partículas sólidas libres.

La aplicación de un fracturamiento hidráulico no se reduce a la creación de fracturas nuevas para el aumento de la permeabilidad de una formación, también se emplea para aumentar el gasto de aceite y/o gas de pozos que han sido dañados, con el fin de generar canales que comuniquen las fracturas naturales

³ ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. Junio, 2013.

con el pozo, aumentando el área de drenaje y la cantidad de formación en contacto con el mismo.

Muchas veces el éxito de un tratamiento de fracturamiento hidráulico depende de la química y los materiales de fabricación del fluido de fractura, pues este alberga el mayor porcentaje de incertidumbre en la intervención, dada su complejidad y difícil optimización.

1.2.1. Fluido de fractura. El fluido de fractura es diseñado para crear y extender la fractura por la formación. La preparación del fluido de fractura, empieza con la selección del volumen de fluido a considerar para generar la geometría de fractura deseada, seguido a esto, un factor importante que permite la apertura de la fractura y la entrada del apuntalante, es asegurar una viscosidad óptima, la cual se encarga de llevar los aditivos de la cara de pozo hasta la punta de la fractura, generando una presión suficiente que controle tanto los parámetros geométricos de la fractura como las pérdidas de fluido.

Los productos utilizados para la preparación del fluido de fractura deben ser seguros, de fácil manipulación y amigables con el ambiente, de igual forma, no pueden afectar la conductividad de la fractura ni la permeabilidad de la formación.

Los fluidos de fractura pueden prepararse con base en geles lineales acuosos, aceites, geles entrecruzados o, incluso, espumas. Los más empleados son los de base acuosa, debido a su bajo costo, disponibilidad y capacidad de soporte⁴. Los componentes del fluido de fractura se presentan a continuación.

⁴ TROMBETTA, Juan Carlos. El agua en la explotación de yacimientos no convencionales. En: Petrotecnia. Agosto, 2012, p. 52-64.

1.2.1.1. Agua. Es un elemento importante en el fluido de fractura, representa el 99.5% del total de componentes del fluido, junto con la arena o apuntalante. Ayuda a transmitir la energía necesaria para crear la geometría de la fractura y mantiene suspendido el material apuntalante.

Normalmente se utiliza agua fresca, sin embargo, actualmente se está empleando agua de mar con agentes gelificantes que permiten concentraciones salinas elevadas.

Por ser el componente crítico del fluido de fractura, continuamente deben ser monitoreadas sus condiciones de calidad.

1.2.1.2. Apuntalantes. También llamados propantes, son los materiales encargados de mantener abierta la fractura y crear una vía de flujo para el hidrocarburo. La arena es el agente apuntalante más empleado, sin embargo, también es muy común la utilización de polímeros con una capacidad de empaquetamiento más rápida y resistente, y propiedades hidrofílicas que modifican la humectabilidad de la roca.

1.2.1.3. Aditivos. Para la formulación del fluido de fractura se emplean diferentes tipos de aditivos que ayudan a un mejor rendimiento de la estimulación.

Los aditivos dependen de la geología de la formación, sin embargo, para cumplir con los parámetros de viscosidad de la fractura, los productos seleccionados para cualquier tipo de formación, deben siempre:

- Proveer un ancho y alto de fractura suficiente que asegure la entrada y empaquetamiento del apuntalante en la fractura.
- Aplicar la presión óptima para generación de una fractura lo suficientemente profunda.
- Suministrar una capacidad de acarreo que tolere las condiciones de presión y temperatura presentes en el recorrido del tren de fluidos.
- Controlar las pérdidas de flujo.

En la tabla 1 se presentan los aditivos más empleados, su función y algunos ejemplos de los ingredientes más comunes de cada tipo.

Tabla 1. Aditivos empleados en la formulación del fluido de fractura.

ADITIVO	FUNCIÓN	EJEMPLOS
Biocidas	Prevenir el crecimiento de bacterias que degradan los polímeros, las cuales pueden ocasionar corrosión.	Glutaraldehído Sulfato de tetrakis-hidroximetil fosfonio
Buffers	Controlar el pH del fluido a lo largo de su recorrido y evitar la hidratación de los polímeros.	Carbonato de Sodio Bicarbonato de Sodio Hidróxido de Sodio Óxido de Magnesio
Controlador de Hierro	Prevenir la precipitación de óxidos metálicos.	Ácido cítrico Ácido acético
Estabilizador de arcillas	Prevenir el taponamiento de la fractura.	Cloruro de Sodio Cloruro de colina
Gelificantes	Incrementar la viscosidad del fluido con el fin de suspender el apuntalante.	Goma Guar Hidroxietil Celulosa Carboximetil Hidroxietil Celulosa
Inhibidores de Corrosión	Reducir la corrosión y oxidación del revestimiento, que se genera por los químicos inyectados.	Isopropanol Metanol
Reductores de Fricción	Reducir las fuerzas de fricción que se generan en la tubería al bombear el fluido hacia la formación.	Ácido Poliacrílico Poliacrilamida
Reticulantes	Incrementar el peso molecular del polímero para mantener la viscosidad del fluido, incrementando la elasticidad y la capacidad de transporte del fluido de fractura.	Borato Titanio Circonio
Rompedores	Reducir el peso molecular y la viscosidad de los polímeros una vez el apuntalante se encuentra en la fractura con la finalidad de minimizar el retorno del apuntalante.	Oxidantes Ácidos Enzimáticos Sodio
Surfactantes	Reducir la tensión interfacial y mejorar la recuperación del fluido de fractura.	Lauril sulfato Etanol Naftalina

Fuente: Adaptado de MONTGOMERY, Carl. Fracturing Fluids. International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing. Mayo, 2013: Brisbane, Australia & CHITTICK, Emily A and SREBOTNJAK, Tanja. An analysis of chemicals and other constituents found in produced water from hydraulically fractured wells in California and the challenges for wastewater management. En: **Journal of Environmental Management**. Diciembre, 2017. Vol. 204, p. 502-509.

1.2.2. Fluido de retorno. Después de la estimulación hidráulica, la presión de bombeo se aligera, y con esto, una parte del fluido inyectado retorna a la superficie durante los días posteriores a la fractura; su composición y fracción de retorno varia con la geología y geomecánica de cada formación.

El porcentaje de fluido de fractura que retorna a la superficie está entre <5 y 50%⁵, el resto del fluido es absorbido por la formación. El mayor flujo de agua de retorno se da en los primeros días alcanzando un volumen de hasta 1.000 barriles por día, y decrece a una tasa elevada después de una semana.

La composición del agua de retorno es variable en el tiempo, los primeros días refleja parte de la composición del fluido de fractura y a medida que pasa el tiempo adquiere características del agua de la formación.

En algunas lutitas el agua de la formación puede contener iones como bario, estroncio y bromo, y materiales radiactivos de origen natural (NORM), es por esto que el descargar el agua de producción o de retorno directamente en la superficie, la contaminaría y traería consecuencias medio ambientales que perjudican los cultivos y la vida silvestre del área.

⁵ KING, George E. Hydraulic Fracturing 101: What Every Representative, Environmentalist, Regulator, Reporter, Investor, University Researcher, Neighbor and Engineer Should Know About Estimating Frac Risk and Improving Frac Performance in Unconventional Gas and Oil Wells. En: SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference. Febrero, 2012: Woodlands, Texas.

2. METODOLOGÍA

Con el fin de cumplir los objetivos propuestos en el presente proyecto de investigación, se han planteado tres (3) etapas principales relacionadas con la obtención de información indispensable para su realización, las cuales se explicarán a continuación:

2.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En primera instancia, se recurre a la Biblioteca de la Universidad Industrial de Santander UIS y a sus recursos electrónicos, para consultar las publicaciones realizadas por la universidad, al igual que libros, revistas, artículos de bases de datos y bibliotecas digitales suscritas por convenios interinstitucionales con la universidad, dentro de las cuales se encuentran la One Petro de la SPE, y multidisciplinarias como CRCnetBASE, Science@Direct, Scopus, Springer y Web of Science, entre otras consultadas. Adicionalmente se realizaron búsquedas especializadas en Google Académico

2.1.1 Nanotecnología Aplicable al Tratamiento del Agua. La revisión bibliográfica en las bases de datos disponibles, se enfocó en la búsqueda de aplicaciones de la nanotecnología en el tratamiento de agua, que incluyeran no solo fundamentos teóricos, si no también pruebas de laboratorio y pilotos a pequeña escala, de los cuales se pudieran obtener valores con fundamento científico.

Entre las palabras claves y frases empleadas se encuentran:

- Nanotechnology and Water Treatment or Purification
- Nanoadsorbents Classification
- Nanofiltration Desalination
- Nanomembranes Water Treatment
- Nanofiltration Efficiency
- Nanoparticles Removal of Contaminants
- Nanomaterials for Water Desalination

- Nanotechnology and Flowback
- Treatment of Waste Water and Nanotechnology
- Carbon Nanotube and Water Purification/Desalination
- Nanomaterials and Fouling Control

Se obtuvieron alrededor de 3.300 artículos relacionados con nanotecnología y tratamiento de agua.

2.1.2 Casos de Fracturamiento Hidráulico en No Convencionales.

Se realizó una búsqueda minuciosa entre las diferentes bases de datos, de los yacimientos no convencionales a nivel mundial, en los cuales se haya realizado caracterización de las aguas involucradas en la intervención de fracturamiento hidráulico, tanto antes de la preparación del fluido de fractura, es decir el agua fresca o agua sin aditivos, como del agua de retorno después de la estimulación.

De igual forma, se recolectó información relacionada al manejo del agua de retorno, su tratamiento y composición química, utilizando palabras claves según la necesidad del estudio, entre la cuales se encuentran:

- Fracturing Base Water Composition
- Fracturing Fluid Characterization
- Frac Fluid and Flowback Composition
- Flowback Characterization
- Flowback and Produced Water After Fracturing
- Case of Study Water and Flowback Post-fracturing Characterization
- Unconventional Reservoir Water Composition Analysis After Hydraulic Fracture
- Flowback Water management
- Flowback Water Recycling and Reuse
- Treatment of flowback water from the hydraulic fracturing
- Shale Gas/Oil Water Treatment

Se obtuvieron alrededor de 5.900 artículos relacionados con la búsqueda.

2.2. SELECCIÓN Y COMPILACIÓN DE LA INFORMACIÓN

De la información obtenida se hizo una preselección, teniendo en cuenta filtros como: año de publicación, tipo de documento, área y temática, idioma, palabra clave y tipo de fuente de información.

Debido a la cantidad de documentos obtenidos en la búsqueda inicial, el primer filtro que se utilizó tanto para la información de nanotecnología como para los casos de estudio de yacimiento no convencionales, fue la revisión del título del artículo, trabajo, capítulo o prueba experimental, para asegurando que este fuera acorde a la temática del proyecto de investigación.

Posteriormente, se depuró la información según el idioma es que esta se encontraba. Se aceptaron solo aquellos que estuvieran por completo en inglés o en español, idiomas de dominio de las autoras del presente proyecto.

Luego, se procedió a eliminar duplicados, ya que muchos de los artículos se presentaban como resúmenes, o presentaciones en múltiples fuentes, y con la misma información. A partir de este punto ya se contaba con menos de la mitad de los resultados obtenidos en la búsqueda inicial.

2.3. CLASIFICACIÓN DE LA INFORMACIÓN.

Para el caso de la nanotecnología, se planteó una metodología de clasificación según la funcionalidad y el aspecto físico de las técnicas de tratamiento.

Entonces se organizaron las publicaciones resultantes del último filtro de duplicados, en las diferentes categorías, según el tipo de tecnología que se consideran.

En cuanto a las publicaciones de fracturamiento hidráulico en yacimientos no convencionales se procede a clasificar la información, según su contenido, ya sea de casos de estudio, con información pertinente de la formación/yacimiento/cuenca, del tratamiento de aguas de producción/retorno o de la caracterización de los fluidos presentes durante la estimulación, entre otros.

Posteriormente, se tomaron únicamente los artículos con información reciente tanto de las características espaciales y litológicas de la formación de estudio, como de la composición de las aguas antes y después del fracturamiento hidráulico. Para los diferentes casos de estudio encontrados, se organizó la información, teniendo en cuenta:

- Ubicación geográfica del caso en estudio.
- Tipo de yacimiento y campo del cual se obtuvo la información.

La información obtenida que no correspondiera a casos de yacimientos no-convencionales, fue descartada.

Dentro de los casos clasificados, se revisó que cumplieran con los siguientes criterios:

- Yacimiento No-Convencional.
- Campo / Formación en el cual se han realizado intervenciones de Fracturamiento Hidráulico.
- Información detallada de la composición del agua fresca utilizada para la preparación del fluido de fractura
- Caracterización del Agua de retorno.

Al final se obtuvieron cinco casos de estudio correspondientes a las formaciones Marcellus, Barnett, Niobrara, Eagle Ford y Vaca Muerta.

En total se obtuvieron 59 artículos para el desarrollo del proyecto de investigación.

3. NANOTECNOLOGÍA

Es la disciplina encargada de desarrollar tecnología que manipula la materia a escala molecular y atómica. Abarca desde el estudio, diseño, creación y síntesis de materiales a nanoescala (1-100 nanómetros), hasta la manipulación y aplicación de equipos y sistemas funcionales creados a través del control de estos materiales.

Debido a su pequeño tamaño las nanopartículas adquieren propiedades particulares que producen en ellas efectos superiores, en comparación con materiales con partículas de mayor tamaño, ofreciendo a su vez, una variedad de aplicaciones potenciales en los campos de la electrónica, la medicina, las comunicaciones ópticas, los sistemas biológicos⁶, e inclusive, en el sector ambiental y energético.

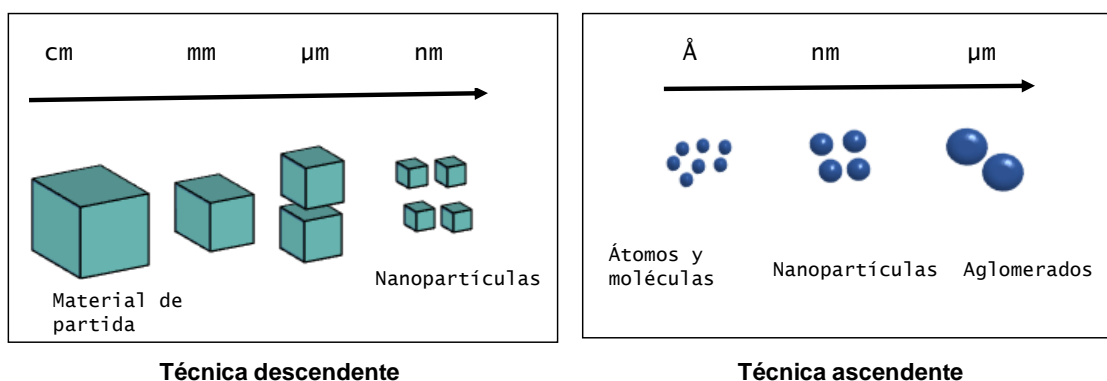
3.1. SÍNTESIS NANOPARTÍCULAS

La síntesis de nanopartículas se puede realizar a grandes rasgos mediante técnicas descendentes o ascendentes, como se puede observar en la figura 1. En la técnica descendente, una partícula de gran tamaño se va reduciendo hasta alcanzar una escala nanométrica a través de métodos químicos y mecánicos. Las técnicas ascendentes, por su parte, consisten en fabricar nanopartículas ensamblando átomos y moléculas, con la ayuda de fuerzas físicas y químicas de interacción, hasta lograr un conglomerado de tamaño nanométrico; estos métodos son los más empleados ya que pueden controlar el tamaño, la forma y la uniformidad de las nanopartículas más fácilmente.⁷

⁶CAO, Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London: Imperial College Press, 2004. p. 391-392.

⁷ SALEH, Tawfik Abdo; GUPTA, Vinod Kumar. Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 92-95.

Figura 1. Síntesis de Nanopartículas



En la tabla 2, se observan los principales métodos para la síntesis de nanopartículas mediante las técnicas vistas anteriormente.

Tabla 2. Métodos para sintetizar nanopartículas

TÉCNICA DESCENDENTE	TÉCNICA ASCENDENTE
Condensación de gas	Auto-ensamblaje
Deformación plástica severa	Método coloidal
Deposición Física de Vapor	Método de plasma
Evaporación térmica	Método sol-gel
Método de fase gaseosa	Precipitación
Molienda	Reducción fotoquímica y radioquímica

Las nanopartículas adquieren ciertas propiedades únicas que les otorga un gran potencial en el tratamiento de aguas residuales, pues mejoran su eficiencia en la remoción de contaminantes y aumentan el suministro de agua potable.

El tamaño a escala nanométrica de las partículas les permite mejorar ciertos aspectos como lo son:

- Una mayor área superficial relativa, equivalente a una mayor interacción con el fluido que las rodea. La relación entre el área de la superficie sobre el volumen (masa) del material aumenta a medida que el tamaño de la partícula disminuye, es decir que el área superficial aumenta, generando una mayor cantidad de sitios activos del material.
- La mejora en la capacidad de disolución que tiene las partículas, en el caso de las membranas, por la adición de poros muy pequeños, que hacen que la superficie de contacto aumente mucho más.
La amplia área superficial relativa y la reactividad del material, promueve la retención de una tasa de contaminantes mayor y, en el caso de las membranas, aumenta la permeabilidad, mejora la selectividad, y consigue superficies más resistentes al ensuciamiento, reduciendo el consumo energético total del sistema de tratamiento.
- La adquisición del efecto de confinamiento cuántico, que hace referencia a la restricción en el movimiento de los electrones de un material cuando la región en la que se encuentran es, al menos en una dimensión, muy pequeña (<100nm); produciendo una modificación en la estructura electrónica de las partículas, que posteriormente manifiestan propiedades ópticas, eléctricas, electrónicas, magnéticas y electromagnéticas diferentes a las de partículas de mayor tamaño del mismo material.
- La modificación en la forma de las partículas y su composición química, en conjunto con su gran superficie específica y el importante número de átomos que tiene, son responsables de la elevada energía superficial y reactividad química de determinado nano grupo de moléculas, pues tienen un fuerte efecto en las propiedades catalíticas de las mismas.

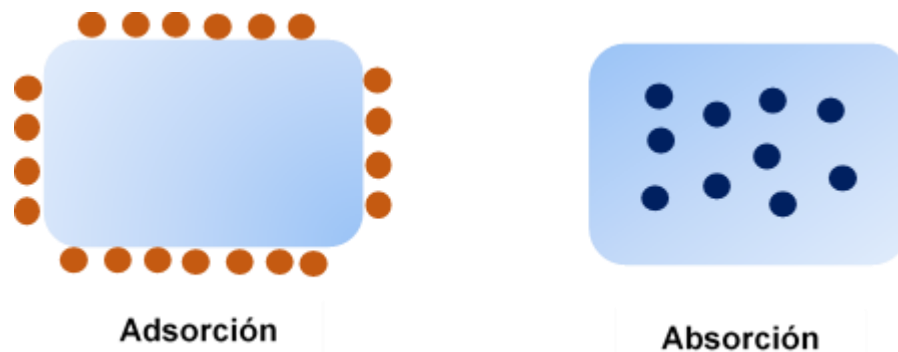
El agua residual producto de las intervenciones en la industria del petróleo y gas, viene con un alto contenido de componentes tóxicos para la salud de cualquier especie animal o vegetal; entre ellos se encuentran el arsénico, mercurio, plomo y cadmio, entre otros, por lo cual se hace necesario tratar el agua ya sea para consumo, disposición en pozos, reúso en las facilidades o reciclaje en intervenciones posteriores.

La nanotecnología se ha venido empleando con alta eficiencia en la eliminación de metales pesados., razón por la cual, dentro de sus aplicaciones se encuentra el tratamiento de aguas, que incluye, el proceso de adsorción, de filtración por membranas, la fotocatalisis, la desinfección y el control microbiano.

3.2. NANOMATERIALES EN LA ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de transferencia de masa en el cual un sólido retiene en su superficie moléculas de gases o soluciones con las que está en contacto, a través de la atracción intermolecular, formando una película de moléculas retenidas. Es ampliamente utilizada en el tratamiento de agua para remover sustancias orgánicas.

Figura 2. Adsorción vs Absorción



La eficiencia de un proceso de adsorción se ve afectada por parámetros como el pH, la temperatura, el tamaño de la partícula adsorbente, el tiempo de contacto con el fluido, la naturaleza de las sustancias en contacto⁸ y la concentración de los contaminantes, que entre mayor sea, necesitará de una mayor concentración del adsorbente.

Cuando se reduce el tamaño de una partícula a tamaño nanométrico su estructura superficial cambia y genera nuevos sitios activos de interacción con

⁸ SALEH. Op. cit., p. 120-121.

los contaminantes, aumentando la capacidad de separación y la adsorción del material.

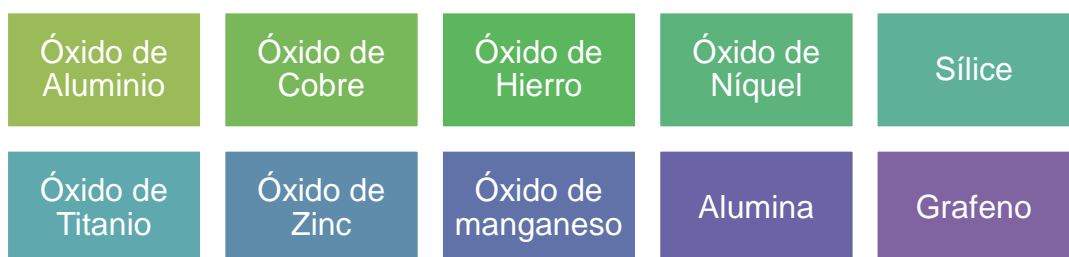
En comparación con los adsorbentes convencionales, las características de los nano adsorbentes para el tratamiento del agua son significativamente mejores; dado su tamaño, su potencial catalítico, su alta reactividad y gran área superficial, entregan una tasa de adsorción superior, convirtiéndose en materiales ideales para la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua.

Las siguientes son las características principales que deben tener los nano-adsorbentes para un proceso de adsorción efectivo:

- Naturaleza no tóxica.
- Alta capacidad de adsorción.
- Baja selectividad con los contaminantes.
- Fácil eliminación del contaminante adsorbido de la superficie del nanoadsorbente.
- La posibilidad de ser reciclado.

En la figura 3, se presentan los principales materiales empleados en la síntesis de nanoadsorbentes:

Figura 3. Nanoadsorbentes en Tratamiento de agua

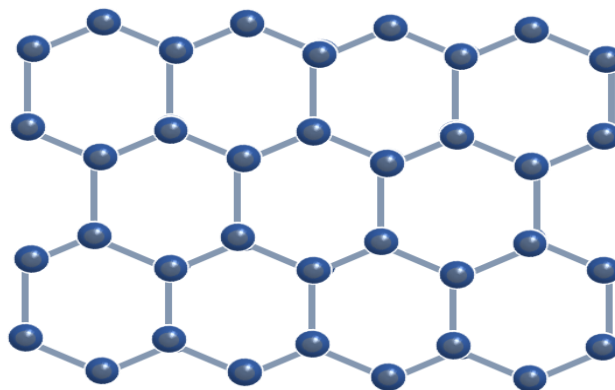


A continuación, se presentan los principales nanoadsorbentes desarrollados para la purificación del agua.

3.2.1. Nanoadsorbentes a base de carbono. El carbón activado ha sido universalmente empleado como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales por su eficiencia, disponibilidad, y gran superficie de contacto, sin embargo, se han desarrollado nuevos materiales derivados con propiedades mejoradas. Dentro de los derivados del carbono de mayor interés científico, se encuentra el grafeno: una fina capa de átomos de carbono compactos, unidos entre sí por una red hexagonal, cuya longitud de enlace carbono-carbono es de 0.142 nm, y es considerado el material más delgado, fuerte y liviano de la historia.⁹

El grafeno posee excelentes propiedades eléctricas, térmicas, ópticas y mecánicas, al igual que una gran capacidad de adsorción gracias a su amplia área superficial de naturaleza hidrofóbica, que favorece la adsorción de contaminantes no polares presentes en el agua.

Figura 4. Lámina de Grafeno



La incorporación de nanopartículas y grupos funcionales en la superficie del grafeno pueden aumentar su selectividad, sensibilidad y límite de detección, lo

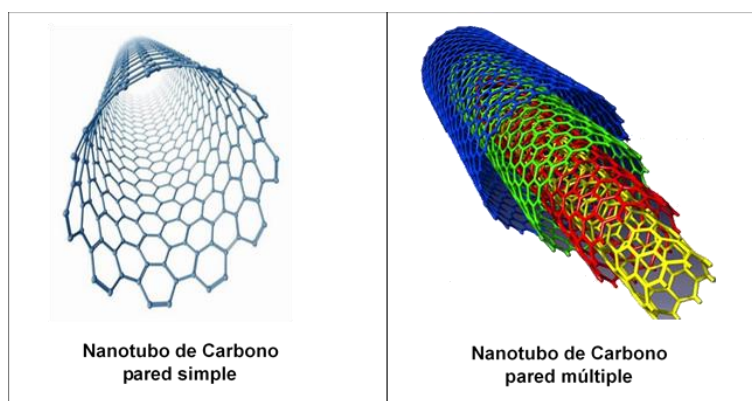
⁹ MISHRA, Ajay Kumar. Nanomaterials for Water Remediation: Carbon-Based Materials. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology, 2016. p. 212-214.

que abre nuevas oportunidades para explorar su potencial aplicación como nanoadsorbentes.

Se han funcionalizado nano láminas de grafeno para hacerlas más reactivas, selectivas, biocompatibles y polares, con el fin último de lograr una interacción más efectiva con los metales pesados presentes en el agua como el cadmio, cobalto, cromo, plomo, uranio, mercurio, níquel, fosforo, zinc y arsénico, y contaminantes orgánicos como colorantes, pesticidas y compuestos fenólicos, gracias a la corta distancia de difusión entre partículas y su atracción química y electrostática.¹⁰

Como claro ejemplo de estas nano-láminas funcionalizadas, se encuentran los nanotubos de carbono, formados a partir de láminas de grafeno con un diámetro de tamaño nanométrico que va desde 1 a 30 nm¹¹, ideales en múltiples aplicaciones como adsorbentes, sensores, membranas y catalizadores, por su gran superficie específica, alta porosidad y peso ligero. Existen principalmente dos tipos de nanotubos: de pared simple y de pared múltiple.

Figura 5. Clasificación del nanotubo de carbono



Fuente: Adaptado de NANOSHEL LLC NEWS. Multi Walled Carbon Nanotubes. Octubre 2016. [En Línea]. Disponible en: <https://www.nanoshel.com/multi-walled-carbon-nanotubes/>

¹⁰ Ibid., p. 215.

¹¹ AQEL, Ahmad, *et al.* Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *En:* Arabian Journal of Chemistry. Enero 2012. Vol. 5, p. 1-23.

El nanotubo de carbono como adsorbente ha mostrado una eficiencia mayor que la del carbón activado en la remoción de materia orgánica y metales pesados como cobre, plomo, cadmio y zinc.

Tras el tratamiento del agua, en ocasiones las nanopartículas requieren ser filtradas o centrifugadas para ser extraídas del fluido tratado, lo cual representa un alto consumo energético, que se ha venido mitigando al integrar las propiedades magnéticas del hierro al nanotubo de carbono.¹²

Uno de los aspectos diferenciadores del nanotubo de carbono que lo hace costo-efectivo frente a materiales convencionales, es su capacidad de regeneración y reúso, por medio de la alteración del pH de la solución, sin perder su capacidad de adsorción.

En un experimento realizado se comparó la adsorción de Zinc a partir de un nanotubo de carbono y carbón activado, tras su reutilización; en el primero después de diez ciclos de uso la capacidad de adsorción disminuyó un 20%, mientras que el carbón activado disminuyó un 50% después de su primera regeneración.¹³

La producción del nanotubo de carbono es costosa por lo cual se requiere el desarrollo de técnicas de síntesis más asequibles para su aplicación a escala comercial. Existen alternativas como el nano óxido de grafito, un adsorbente a base de carbono, de bajo costo, que ha tenido un alto rendimiento para remover mercurio, comparable con el filtro comercial de carbón activado.¹⁴

¹² SARKAR, Binoy. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. En: Science of the Total Environment. Enero,2018. vol. 612, p. 561-581.

¹³ LU, Chungsyng; CHIU, Huantsung y BAI, Hsunling. Comparisons of Adsorbent Cost for the Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes and Activated Carbon. En: Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Abril,2007. Vol.7, p. 1647-1652.

¹⁴ GAO, Wei, *et al.* Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification. En: ACS Applied Materials & Interfaces. Marzo,2013. Vol.5, p. 1821–1826.

3.2.2 Nanoadsorbentes metálicos. Dentro de los nanoadsorbentes metálicos más empleados para el tratamiento del agua, se encuentran el óxido de hierro, dióxido de titanio y la alúmina, los cuales se han venido impregnado al carbón activado para mejorar su capacidad de adsorción y su eficiencia cinética en la remoción de partículas de arsénico, mercurio, cobre, cadmio, cromo, níquel y plomo. Estos materiales presentan baja toxicidad y son químicamente inertes, pudiendo modificar su superficie en interacción con moléculas orgánicas e inorgánicas, comportamiento ideal para la eliminación de metales pesados ¹⁵. Dentro de estas modificaciones se encuentra el magnetismo, que les concede mayor estabilidad y selectividad a estos nanoadsorbentes.

Las nanopartículas de óxido de hierro como la nano-magnetita y nano-maghemita, exhiben propiedades únicas de superparamagnetismo, una forma de magnetismo que aparece solo en pequeñas nanopartículas, en donde actúan aleatoriamente características ferromagnéticas y otras paramagnéticas según los cambios de temperatura, lo cual les permite ser empleadas directamente como adsorbentes o como el material núcleo en una estructura de nanopartículas fabricadas para tal fin.

Por su fácil separación y recuperación mediante un campo magnético de bajo gradiente, no requieren alto consumo energético.¹⁶

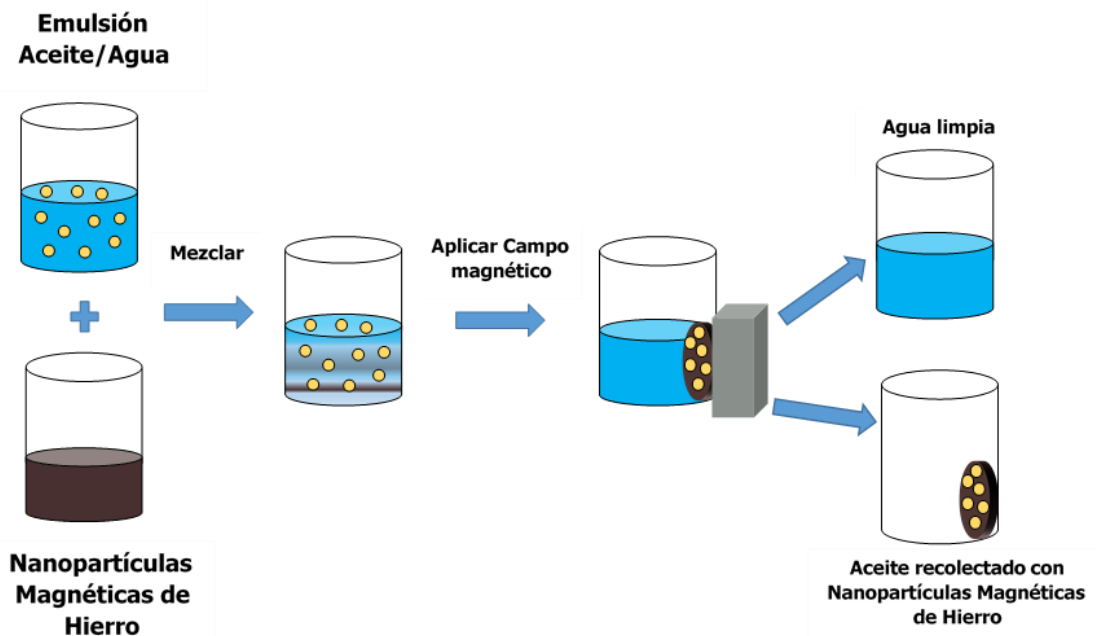
Dentro de sus aplicaciones en la industria de los hidrocarburos, los nanoadsorbentes metálicos también se han empleado en la remoción de gotas de aceite dispersas en el agua de producción. Bajo la influencia de un campo magnético externo cuya fuerza controla el movimiento de las nanopartículas, superando las fuerzas gravitacionales y de arrastre naturales del material, ha demostrado tener mejor rendimiento.

¹⁵ KAUSHAL, Achla; SINGH, S.K. Removal of heavy metals by nanoadsorbents: A review. *Journal of Environment and Biotechnology Research*. Enero,2017. vol.6, p. 96-104.

¹⁶ XIAOLEI QU, Qilin Li; ALVAREZ, Pedro JJ. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *En: Water Research*. Agosto,2013. Vol.47, p. 3931-3946.

En un estudio realizado en el 2016 por la Universidad de Texas en Austin, a una muestra de agua con concentración inicial del 25% de aceite, y una concentración de nanopartículas de óxido de hierro de 10 nanómetros, del 0,04%, se logró remover con éxito el 99% del aceite¹⁷. En la figura 6 se ilustra el proceso.

Figura 6. Separación de emulsión aceite/agua con nanopartículas magnéticas



Por otro lado, las nanopartículas de hierro también presentan propiedades coagulantes con alto potencial para disminuir la turbidez, remover metales pesados y adsorber componentes orgánicos del agua.

Pruebas realizadas en el departamento de química de la Universidad de Shahid Chamran, en donde se agregaron 0,05 - 0,25 gramos de nanopartículas de hierro a 200 ml de agua y luego se dejaron en contacto con un campo magnético por 5

¹⁷ KO, Saebom, *et al.* Oil Droplet Removal from Produced Water Using Nanoparticles and Their Magnetic Separation. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Septiembre, 2016: Dubai

minutos, concluyeron que, a una mayor concentración del coagulante, mejor es la remoción de la turbidez.

La concentración óptima reportada, de la nanopartícula de hierro, fue de 0,15 gramos, arrojando las eficiencias de remoción que se muestran en la tabla 3.¹⁸

Tabla 3. Concentraciones de la muestra y Eficiencia de remoción

Parámetro	Valor	Eficiencia de remoción
Temperatura	23 – 29 °C	
pH	7,1 – 8,2	
Turbidez	60 – 120 NTU	95,8%
Demanda Química de Oxígeno	14 -24 mg/L	58%
Dureza	612 mg/L	< 8%
Alcalinidad	590 – 610 mg/L	< 10%
Cu²⁺	4 mg/L	99,5%
Co²⁺	4 mg/L	65,2%
Fe²⁺	4 mg/L	99,2%
Pb²⁺	4 mg/L	92,2%

Fuente: Adaptado de HATAMIE, Amir, et al. Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for Surface water treatment. En: *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol.219, p. 694-702.

Se puede observar una eficiencia de remoción de la turbidez de casi el 96%, y un bajo rendimiento en el tratamiento de la alcalinidad y la dureza. El pH no afectó la eficiencia de remoción de la turbidez, en ningún punto de la prueba, sin embargo, algunos metales pesados como el Ni, Mn, Co y Cd se vieron afectados por valores de pH menores a 7.¹⁹

¹⁸ HATAMIE, Amir, et al. Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for Surface water treatment. En: *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol.219, p. 694-702.

¹⁹ Ibid.

Las nanopartículas magnéticas después de separar los contaminantes pueden regenerarse y reutilizarse nuevamente.

Para el intercambio iónico se han comercializado resinas costo-efectivas a base de nanopartículas de óxido de hierro para la remoción de arsénico del agua.

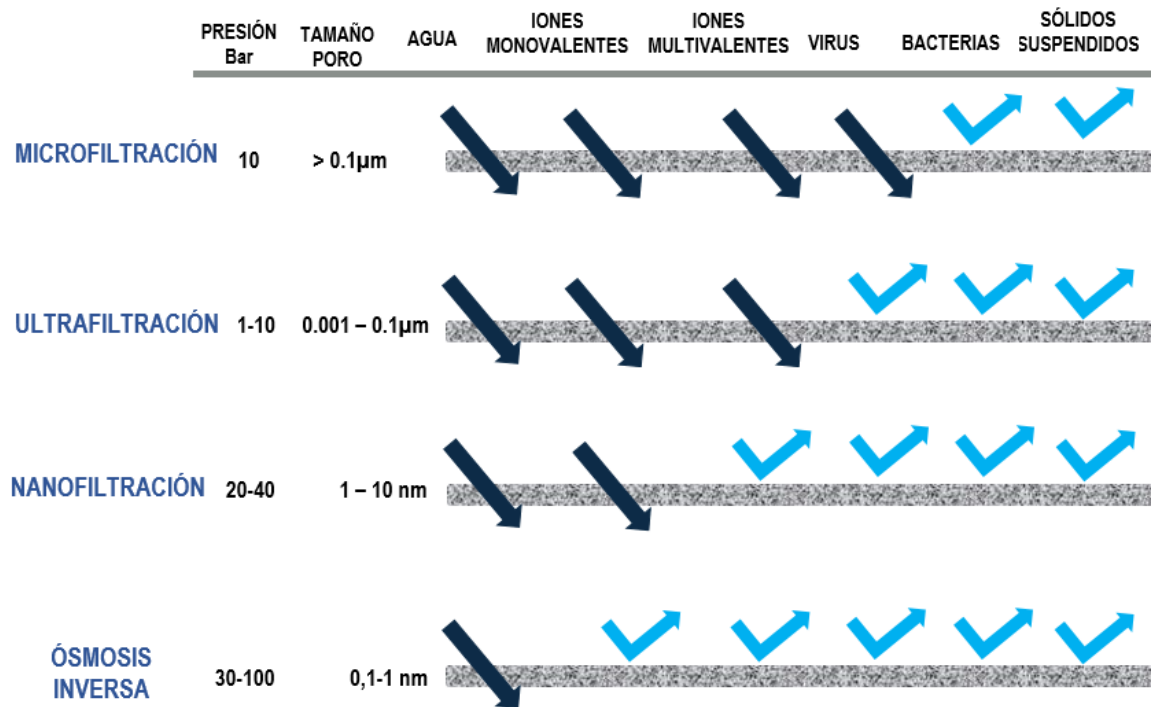
Dentro de las ventajas de los nano adsorbentes, se encuentran su alta capacidad de adsorción, su bajo costo, su capacidad de separación y regeneración para su reutilización, lo que le permite integrarse fácilmente a sistemas de tratamiento de agua ya existentes, sin embargo, al aplicarse en forma de polvo o gránulos se debe considerar una unidad de separación adicional para recuperar las nanopartículas.

3.3. NANOMATERIALES EN PROCESOS DE MEMBRANA

A la hora de remover partículas indeseadas del agua, las membranas ofrecen una barrera física, que trabaja en función del tamaño de las partículas del fluido que las atraviesa. Su rendimiento depende principalmente del material de fabricación, y del equilibrio entre selectividad y permeabilidad que presente.

Las membranas pueden clasificarse de acuerdo al tamaño de sus poros en cuatro grupos principales: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa, cada uno de los cuales trabaja a presiones diferentes removiendo partículas de diferente naturaleza. En la figura 7 se pueden apreciar la clasificación de las membranas y los rangos de presión y tamaño de poro que manejan.

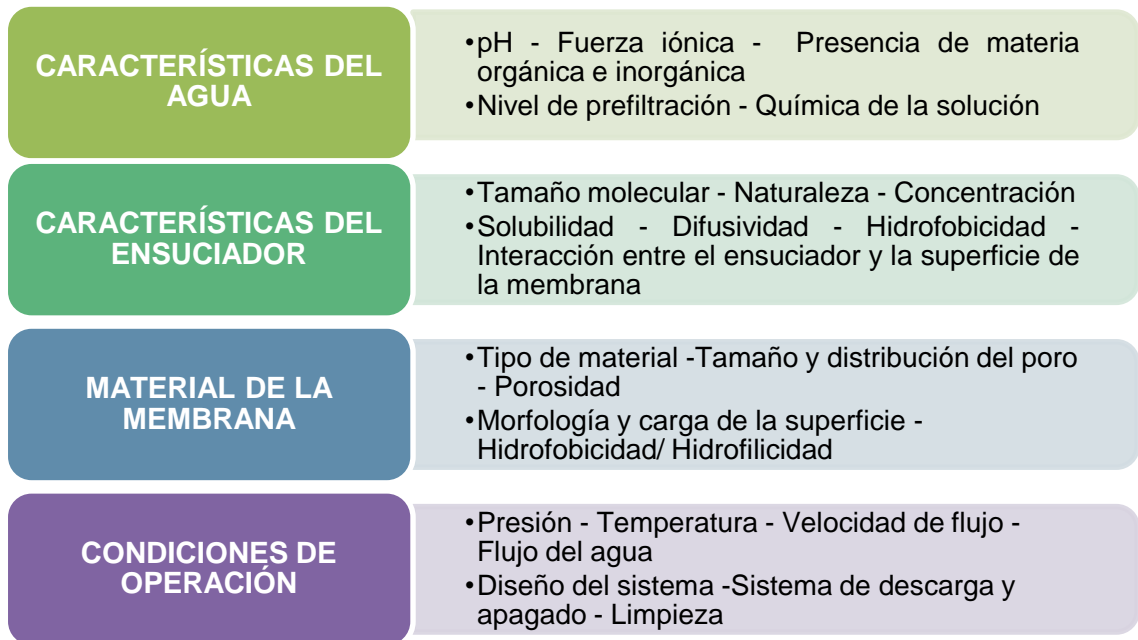
Figura 7. Clasificación de las membranas



Las membranas han sido ampliamente utilizadas en el tratamiento del agua participando en el proceso de la filtración de partículas suspendidas y disueltas, sin embargo, una limitante importante de su actividad, es la acumulación de partículas filtradas, en la superficie o en los poros de la membrana, generando un fenómeno denominado, “ensuciamiento” o “incrustación”, el cual disminuye el flujo efectivo a través de la membrana y, por ende, la calidad del tratamiento del agua.

En la figura 8 se observan los principales factores que contribuyen a la formación de incrustaciones en la membrana.

Figura 8. Factores que afectan la formación de incrustaciones en membranas



Fuente: Adaptado de SALEH, Tawfik Abdo; GUPTA, Vinod Kumar. *Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2016. p. 32.

Además de la formación de una torta en la superficie de la membrana y el bloqueo de sus poros por incrustaciones, otro causante de ensuciamiento en las membranas es la bioincrustación o bioensuciamiento, proceso dinámico en el cual microorganismos crecen y habitan en la superficie de la membrana, reduciendo no solo el rendimiento del sistema si no la vida útil del equipo.

El ensuciamiento puede ser reversible o irreversible dependiendo del control de suciedad y tecnología de limpieza del tratamiento, sin embargo, siempre es recomendable realizar pretratamiento como coagulación y floculación, con el fin de prevenir la formación de escamas o reducir su severidad.

El uso de la nanotecnología en la modificación de las propiedades superficiales de las membranas, ofrece una gran oportunidad para mejorar la permeabilidad de la membrana, su estabilidad mecánica y térmica, su resistencia al ensuciamiento, así como también, para crear nuevas funciones de degradación de contaminantes.²⁰

Entre de los factores que afectan el rendimiento de las nanopartículas en las membranas se encuentran²¹:

- Tamaño y forma de las nanopartículas
- Hidrofilicidad y tipo de carga de las nanopartículas
- Calidad de dispersión de nanopartículas en el solvente durante el proceso de polimerización
- Unión de las nanopartículas con la matriz
- Aglomeración de las nanopartículas en una capa selectiva, que puede causar defectos superficiales
- Grado de la reticulación en presencia de las nanopartículas.
- Espesor de la capa y morfología de la superficie

²⁰ XIAOLEI QU, Op cit.

²¹ SALEH. Op. cit., p. 241-243

3.3.1. Membrana de Nanocompuestos. Los estudios sobre el uso de la nanotecnología en membranas se han enfocado en la creación de membranas poliméricas e inorgánicas, con el objetivo principal de generar resistencia a incrustaciones y aumentar la permeabilidad y el flujo a través de la membrana, mediante la generación de una hidrofiliidad superficial mejorada, una mayor tasa de rechazo de sales, y propiedades antibacterianas, antiensuciamiento y anti-incrustación. La hidrofiliidad hace referencia a la afinidad que presenta una sustancia o partícula a interactuar con el agua. Mejorar la hidrofiliidad de la superficie de la membrana puede mitigar el ensuciamiento y aumentar la permeabilidad.

Entre las partículas hidrofílicas que han sido agregadas a la superficie de membranas poliméricas y han presentado un buen desempeño, se encuentran las nanopartículas de alúmina, zeolita, sílice, dióxido de titanio, zirconio y zinc²²

Para la remediación del bioensuciamiento, se han desarrollado nanomateriales antimicrobianos que inhiben las bacterias y la formación de biopelículas en la superficie. Un claro ejemplo de estos nanomateriales son las nanopartículas de plata incorporadas a polímeros para la producción de nanofibras y nanocompuestos, y famosas por sus propiedades biocidas²³, baja toxicidad e inactivación microbiana, mejorando el flujo y la retención y/o degradación de contaminantes.

²² EBERT, K, et al. Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes. En: Journal of Membrane Science. Abril,2004. Vol.233, p. 71-78.

²³ SALEH. Op. cit., p. 47-48.

3.3.2 Nanomateriales a Base de Carbono. Gracias a su alta estabilidad, flexibilidad y gran área superficial, los nanotubos de carbono permiten el desarrollo de filtros de membrana altamente efectivos en el tratamiento de contaminantes químicos y biológicos presentes en fluidos residuales. Posee funciones antimicrobianas que se atribuyen a sus propiedades físicas, como su forma fibrosa, su tamaño, la longitud de sus tubos y número de capas, las cuales ayudan a controlar y reducir el ensuciamiento de las membranas.

Dentro de los componentes que ha logrado remover, se encuentran el cobre, plomo, cadmio, arsénico, zinc, estroncio, cobalto, uranio, algunos fenoles, ácidos, bacterias como el E-coli, ciertos virus, azul metileno²⁴, y en algunos casos, incluso aceites y grasas.

La naturaleza hidrofóbica de los poros del nanotubo interactúa débilmente con las moléculas de agua, permitiendo su flujo rápido con mínima fricción, y rechazando los iones de sal, con un bajo consumo de energía.

El diámetro pequeño y preciso del nanotubo de carbono es responsable de rechazar la mayoría de los iones debido a la barrera de energía que existe en las entradas del canal, razón por la cual solo las moléculas de agua pueden atravesar la estructura hueca de los nanotubos

Las sales son uno de los principales contaminantes presentes en el agua, el nanotubo de carbono ofrece un alto potencial para la desalinización del agua, ventajoso frente a la membrana de ósmosis inversa, la cual requiere altas presiones de operación, mientras que el nanotubo proporciona una solución de baja energía para el tratamiento del agua.

²⁴ XIAOLEI QU, Op. Cit.

Los nanotubos de carbono se han incorporado a membranas de nanofiltración que mejoraron su rendimiento en la remoción de cloruro y sulfato de sodio presentes en el agua.²⁵

El tamaño y diámetro de los poros de la membrana desempeñan un papel importante en la capacidad de rechazo de sal, siendo esta última inversamente proporcional al diámetro de poro²⁶. Otros factores que afectan el rendimiento y permeabilidad del nanotubo son su densidad y espesor, pues al aumentar el espesor de la membrana se disminuye la corriente de agua y la selectividad del flujo, el tamaño de los poros debe ser tal que permita el paso de las moléculas de agua pero que retenga moléculas e iones no deseados.

Para lograr una mayor afinidad hacia los contaminantes, se ha modificado el nanotubo de carbono con nano óxidos metálicos como hierro, circonio, plata y titanio obteniendo buenos resultados en la remoción de metales pesados, al agregar nanopartículas de magnetita aumentó la tasa de remoción de arsénico, la hidrofiliidad y permeabilidad.²⁷

Materiales basados en el grafeno también han sido probados al incorporarse a membranas nanoporosas, para la desalinización del agua, contribuyendo al ablandamiento del agua y la eliminación de componentes de dureza presentes. En la tabla 4 se aprecian los resultados que se han obtenido al añadir grafeno a membranas de nanocompuestos para la nanofiltración.

²⁵ ZARRABI, Hamed, *et al.* Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube. En: Desalination. Septiembre, 2016. vol. 314, p. 83-90.

²⁶ CORRY, Ben. Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination. En: The Journal of Physical Chemistry. Febrero, 2008. Vol. 112, p. 1427-1434

²⁷ CHANG, Peter, *et al.* Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. En: Journal of Hazardous Materials. Febrero, 2011. Vol. 186, p. 2144-2150.

Tabla 4. Membranas de nanocompuestos con grafeno

Material Membrana	Soluto	% Rechazo	Presión (Bar)
OG / Poliamida	NaCl	97	15
Grafeno Ultrafino	Tintes orgánicos	99	5
OG Carboxilado	Na ₂ SO ₄	91,3	15
OG / Polisulfona	MgSO ₄ / Na ₂ SO ₄	95	4
OG / Polietilenimina	MgCl ₂	93,9	5

*OG : Óxido de Grafeno

Fuente: Adaptado de ANAND, Anisha. Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review. En: Desalination. Marzo, 2018. Vol.429, p. 119-133.

Además de emplear el grafeno para purificar el agua, puede usarse para eliminar colorantes, sales y metales pesados, gracias a su alta capacidad de adsorción y reutilización. Su efectividad dependerá en gran parte de su concentración y pH del medio.

Pruebas realizadas en el Laboratorio Estatal de Ingeniería de Materiales de Polímeros de la Universidad de Sichuan en China, mostraron una separación agua/aceite de alta eficiencia, a partir del uso de una membrana de nanofibra de celulosa con óxido de grafeno super-oleofóbico. Se estudió la separación de soluciones 50% aceite (hexano, petróleo y tolueno) / 50% agua.

En todos los casos se logró una eficiencia de separación mayor al 99%²⁸. Aún con la reutilización de la membrana por 10 ciclos, con la presencia de sales y ácidos, y una alta alcalinidad no ocurrieron cambios significativos en la eficiencia de la membrana.

Como un factor en contra de la utilización de Oxido de Grafeno, se encuentran los riesgos asociados a la salud y el medio ambiente, dada su toxicidad, para lo cual se han empezado a realizar pruebas que mejoren la estabilidad de la membrana.

3.3.3 Nanofiltración. Las membranas de nanofiltración se aplican a tratamientos de agua principalmente para: disminuir porcentajes de dureza (Calcio-Magnesio remoción de 90%), carbono orgánico total y sólidos disueltos. Rechaza eficientemente moléculas multivalentes y algunas sales monovalentes dependiendo del tamaño de la partícula y generalmente trabaja con presiones que están en el rango de 70-300 psi.²⁹

En el tratamiento, la fuente de agua que entra es presurizada y pasa a través de la membrana de nanofiltración, en donde los iones salinos más grandes y las moléculas orgánicas se rechazan, posterior al pretratamiento donde se remueven los sólidos suspendidos y materiales coloidales.

Su superficie se fabrica generalmente a partir de películas delgadas de poliamida y se agregan agentes hidrofílicos para reducir el ensuciamiento generado por compuestos orgánicos disueltos.

Para el tratamiento de aguas de retorno de fracturamiento hidráulico de un Shale en China (Fuling), se realizó un estudio en China University of Petroleum para evaluar la eficiencia de la membrana de nanofiltración comercial NF90 en la desalinización, previo a un tratamiento de coagulación - ultrafiltración para

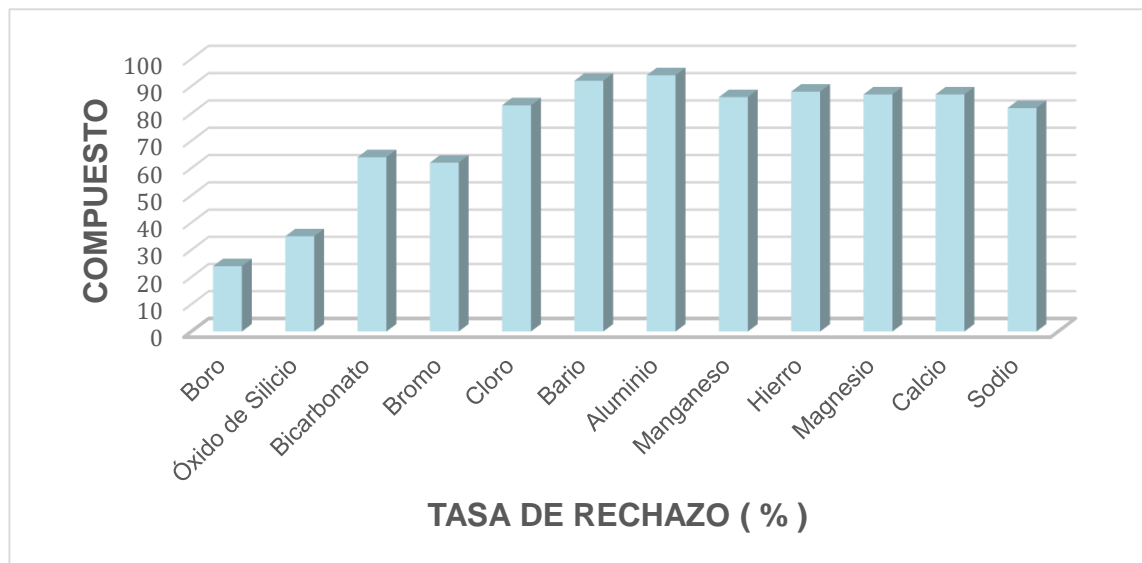
²⁸AO, Chenghong, et al. Superhydrophilic graphene oxide@electrospun cellulose nanofiber hybrid membrane for high-efficiency oil/water separation. En: Carbohydrate Polymers. Agosto,2017. Vol.175, p. 216-222.

²⁹ BASILE, Angelo; CASSANO, Alfredo y RASTOGI, Navin. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications. Cambridge: Elsevier, 2015. p. 339.

remover turbidez y carbono orgánico total. La muestra tenía una concentración de sólidos disueltos de 13.580 (mg/L)³⁰, formada principalmente por sodio y cloro, logrando una eficiencia de remoción del 81,2% y 83,3% respectivamente a una presión aproximadamente de 70 psi.

En el gráfico 1 se observan las tasas de rechazo de la membrana de nanofiltración para los compuestos inorgánicos presentes en el agua de retorno. En la mayoría de compuestos la membrana obtuvo tasas de rechazo superiores al 80%.

Gráfico 1. Tasa de rechazo de compuestos inorgánicos en membrana de Nanofiltración



En el tratamiento de aguas de retorno de campos presentes en la cuenca Denver-Julesburg (DJ) se empleó una membrana de nanofiltración comercial (NF90), el pretratamiento consistió en una filtración biológicamente activa (FBA) y ultrafiltración.³¹

³⁰ KONG, F-x, *et al.* Desalination and fouling of NF/low pressure RO membrane for shale gas fracturing flowback water treatment, *En: Separation and Purification Technology*. Abril,2018. Vol. 195, p. 216-223.

³¹ RILEY, Stephanie M, *et al.* Hybrid membrane bio-systems for sustainable treatment of oil and gas produced water and fracturing flowback water. *En: Separation and Purification Technology*. Julio,2016. Vol.171, p. 297-311.

En la tabla 5 se encuentra la concentración inicial del agua de retorno y las concentraciones finales después de realizar cada tratamiento. Se encuentra que a mayores presiones de la membrana se logra remover una mayor concentración de contaminantes. Se logró removi6 hasta un 94% de s6lidos disueltos del agua de retorno a una presi6n de 300 psi.

Es necesario realizar un pretratamiento antes de la membrana de nanofiltraci6n para obtener un mayor rendimiento, el pretratamiento remueve principalmente los s6lidos suspendidos y componentes org6nicos.

Tabla 5. Resultados del tratamiento del agua de retorno con Nanofiltraci6n

	Pretratamiento			Nanofiltraci6n			
	Agua Retorno	FBA	UF	150 psi	200 psi	250 psi	300 psi
Turbidez (NTU)	4,12	1,25	0,15	0,104	0,087	0,064	0,066
Demanda Qu6mica Ox6geno (COD)	84,8	23,4	15,5	2,95	2,95	2,95	2,95
Carbono Org6nico Disuelto (DOC)	35,6	9,9	9,59	1,87	1,33	1,22	0,93
Boro	12	12	10,3	10,2	7,93	7,94	6,36
Bario	38,1	38,1	6,41	0,053	0,049	0,093	0,008
Calcio	180	180	50,1	0,464	0,029	0,058	0
Potasio	32,7	32,7	30,3	5,43	2,9	3,87	2,2
Litio	4	3,95	3,93	0,414	0,232	0,283	0,183
Magnesio	15,9	15,9	16,4	0,133	0,037	0,065	0,021
Sodio	3.991	3.991	4.159	573	305	368	233
F6sforo	1,46	1,46	1,03	0,091	0,011	0,013	0
Azufre	5,52	5,52	4,48	0,04	0,004	0,015	0
Silicio	21,2	21,2	10	0,759	0,728	1,11	0,466
Estroncio	29	29	16,2	0,119	0,033	0,053	0,019
Cloro	8.224	8.224	7.965	979	540	671	438
Bromo	61,2	61,2	58,6	10,1	5,73	6,75	4,78
S6lidos Totales Disueltos (TDS)	12.615	12.615	12.331	1.580	863	1.059	685
% Remoci6n TDS		0%	2,30%	87%	93%	91,10%	94,30%

FBA: Filtraci6n biol6gicamente activa

UF: Ultrafiltraci6n

Fuente: Adaptado de RILEY, Stephanie M, et al. Hybrid membrane bio-systems for sustainable treatment of oil and gas produced water and fracturing flowback w6ter. En: Separation and Purification Technology. Julio, 2016. Vol. 171, p. 297–311.

El rendimiento de cada membrana variara de acuerdo a las caracter6sticas propias del material que recubre su superficie. La nanofiltraci6n demostr6 ser un

tratamiento eficiente para el tratamiento del agua de retorno logrando eficiencias de remoción mayores al 87%.

La Universidad de Colorado también aplicó la nanofiltración para el tratamiento del fluido de retorno de un pozo fracturado hidráulicamente ubicado en la formación Niobrara, en el estudio se comparó la eficiencia de una membrana de nanofiltración de polímero de cristal líquido liotrópico con una membrana de nanofiltración comercial (NF 70) y una de ósmosis inversa³², tras ser sometidas a un proceso de coagulación.

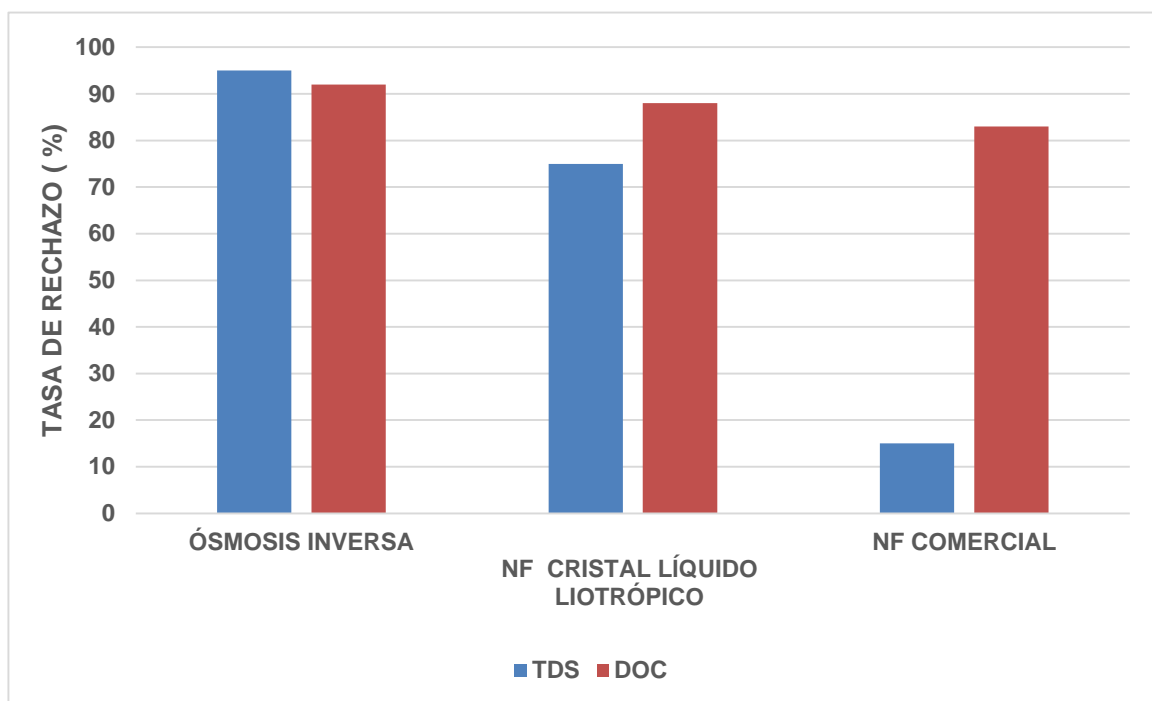
El agua de retorno tenía una concentración de sólidos disueltos (TDS) y carbono orgánico disuelto (DOC) de 17.300 (mg/ L) y 1.283 (mg/ L) respectivamente.

Se puede apreciar en el gráfico 2 que la membrana de nanofiltración comercial (NF 70) no tiene un rendimiento destacable para remover sólidos disueltos, mientras que la de ósmosis inversa tiene una tasa de rechazo superior al 90%. Al agregar el polímero de cristal líquido liotrópico a la membrana de nanofiltración la tasa de rechazo a sólidos disueltos aumenta considerablemente.

El uso de membranas es efectivo en la remoción de compuestos orgánicos, se logró una tasa de rechazo superior al 80% en todos los casos.

³² DISCHINGERA, Sarah M, *et al.* Application of a lyotropic liquid crystal nanofiltration membrane for hydraulic fracturing flowback water: Selectivity and implications for treatment. En: Journal of Membrane Science. Agosto, 2017. Vol. 543, p. 319-327.

Gráfico 2. Resultados de la tasa de rechazo de TDS y DOC



Aun cuando la tasa de rechazo a los sólidos disueltos de la membrana de ósmosis inversa es mayor a la alcanzada por la nanofiltración de polímero de cristal líquido liotrópico, se debe tener en cuenta que la presión a la que trabaja la ósmosis inversa es más elevada comparada con las de nanofiltración, lo cual repercute en gran medida en los costos de operación.

3.4. NANOMATERIALES EN LA FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis es un proceso avanzado de oxidación que utiliza la luz para activar una sustancia que modifica la velocidad de una reacción química, permite que la descomposición de contaminantes sea más rápida.

La sustancia empleada como fotocatalizador debe ser capaz de convertir la energía de la luz en energía química, se debe tener en cuenta su estabilidad física y química, su naturaleza no tóxica, su disponibilidad y costo.

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más empleado debido a su fuerte actividad catalítica, larga vida útil, baja toxicidad, estabilidad química en medios acuosos en amplios rangos de pH, y bajo costo gracias a su gran abundancia.

Otros óxidos empleados como catalizadores son: hierro, zinc, circonio, cadmio y estaño.³³

La fotocatalisis se emplea para la eliminación de contaminantes y patógenos microbianos en el tratamiento de agua, la principal barrera para su amplia aplicación es la cinética lenta debido a la limitada fluencia de la luz. Las investigaciones actuales se centran en aumentar la cinética de reacción fotocatalítica y el rango de aplicación.

La eficiencia del proceso depende de diferentes factores tales como la energía de la banda, el tamaño de las partículas, la dosis, la concentración de contaminantes y el pH.

La nanotecnología ha ganado interés en la aplicación de nanomateriales como fotocatalizadores, tienen un gran potencial para mejorar la oxidación química de contaminantes orgánicos y acciones antimicrobianas, pueden degradar gran variedad de contaminantes orgánicos persistentes en las aguas residuales como tintes, detergentes, pesticidas, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados.³⁴

Las nanopartículas que se han estudiado como fotocatalizadores son el nano-dióxido de titanio y el nano óxido de zinc, quienes a pesar de tener una buena actividad fotocatalítica, logran desinfectar microorganismos y descomponer contaminantes solo bajo luz ultravioleta, limitando su aplicación.

El reto para poder implementarlo en tratamiento de aguas residuales es que puedan ser utilizados bajo luz visible. Los nanomateriales a base de carbono gracias a sus diferentes funcionalidades y propiedades han demostrado ser buenos catalizadores al agregarse a fotocatalizadores convencionales, mejorando la actividad fotocatalítica.

³³ MOLINARI, R; CARUSOL, A y PALMISANO, L. Comprehensive Membrane Science and Engineering. Palermo:Elsevier Science, 2010. p. 168-170.

³⁴ ANJUM, Muzammil, et al. Remediation of wastewater using various nanomaterials. En: Arabian Journal of Chemistry. Octubre, 2016. Vol. 9

4. ANÁLISIS COMPOSICIONAL / COMPORTAMENTAL DE FLUIDOS EN EL FRACTURAMIENTO HIDRAULICO

Con el objetivo de disminuir la demanda requerida de agua fresca destinada a trabajos de fracturamiento hidráulico, se propone el reúso del agua de retorno en la preparación de nuevos fluidos de fractura logrando reducir entre un 20% – 25% los volúmenes de agua utilizada.

Para determinar los parámetros óptimos que debe tener el agua base utilizada en la fabricación del fluido de fracturamiento, para que este tenga un buen desempeño y cumpla con sus funciones principales dentro del yacimiento, es necesario, en primera medida, conocer a mayor profundidad, la composición del fluido de fractura y su interacción con la formación.

En este capítulo se analizará la composición química general del fluido de fracturamiento hidráulico para yacimientos no convencionales, se estudiará la actividad de cada uno de sus aditivos al ser inyectados a la formación y su relación con los resultados obtenidos en el agua de retorno de cada uno de los cinco (5) casos de referenciados en el presente proyecto. Finalmente, se determinarán los parámetros que deben controlarse en el tratamiento del agua producida tras el fracturamiento, para asegurar un excelente desempeño del agua reutilizada en el fluido de fractura, en etapas posteriores de estimulación hidráulica.

4.1. COMPOSICION DEL FLUIDO DE FRACTURA

Estudios realizados con información de más de 38.530 publicaciones diferentes, en 20 estados de EE.UU., de las cuales se han considerado cerca de 19.908 como pozos productores de aceite y 18.622 pozos productores de gas, identificaron los ingredientes más comunes presentes en el fluido base, propantes y aditivos utilizados para el fracturamiento hidráulico. Se registraron más de 598 ingredientes asociados a los aditivos del fluido de fractura, al igual que algunos fluidos de base acuosa, y se obtuvo su composición química, siendo

esta, útil para determinar toxicidad y posibles impactos en salud y ambiente de estos componentes.

Como ya sabemos, los aditivos son sustancias agregadas al fluido de fractura para modificar sus propiedades de acarreo del propano, y apertura y sostén de la fractura; estos representan menos de 0.5% del volumen total del fluido de fractura, mientras que el agua y la arena, se llevan más del 99.5%. Los aditivos utilizados pueden variar significativamente dependiendo de las condiciones geológicas, diseño de pozo y los requerimientos de la empresa operadora, sin embargo, en las tablas 6 y 7 se presentan los principales ingredientes presentes en los fluidos de fractura de pozos productores de aceite y gas respectivamente, sin hacer distinción de la formación productora y teniendo en cuenta que se habla siempre de luitas.

Tabla 6. Aditivos más empleados en el fluido de fractura en pozos de aceite

Componente químico	Concentración máxima en el fluido de fractura (% masa)
2-butoxietanol	0,0053
Ácido acético	0,0047
Ácido cítrico	0,0047
Ácido clorhídrico	0,2900
Ácido peroxidisulfúrico, sal de diamonio	0,0076
Agua	1,0000
Alcohol propargílico	0,0002
Cloruro de sodio	0,0071
Cuarzo	0,0041
Destilados, petróleo	0,0870
Etanol	0,0260
Etilenglicol	0,0230
Glutaraldehído	0,0065
Goma Guar	0,1700
Hidróxido de sodio	0,0100
Hidróxido de potasio	0,0130
Isopropanol	0,0063
Metanol	0,0220
Resina fenólica	0,1300
Solvente Nafta, petróleo, aromáticos	0,0060

Fuente: Adaptado de U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Analysis of Hydraulic Fracturing Fluid Data from the FracFocus Chemical Disclosure Registry 1.0.* Marzo, 2015.

Tabla 7. Aditivos más empleados en el fluido de fractura en pozos de gas

Componente químico	Concentración máxima en el fluido de fractura (% masa)
2-butoxietanol	0,0035
2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamida	0,0018
Ácido acético	0,0025
Ácido cítrico	0,0017
Ácido clorhídrico	0,0780
Ácido peroxidisulfúrico, sal de diamonio	0,0045
Agua	0,1800
Alcohol propargílico	0,0001
Cloruro de sodio	0,0091
Cuarzo	0,0024
Destilados, petróleo	0,0170
Etanol	0,0023
Etilenglicol	0,0061
Glutaraldehído	0,0084
Goma Guar	0,1000
Hidróxido de sodio	0,0036
Isopropanol	0,0016
Metanol	0,0020
Naftaleno	0,0012
Solvente Nafta, petróleo, aromáticos	0,0044

Fuente: Adaptado de U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Analysis of Hydraulic Fracturing Fluid Data from the FracFocus Chemical Disclosure Registry 1.0.* Marzo, 2015.

El 90% de los ingredientes más comunes, se encontraron tanto en pozos productores de gas como de aceite. Dentro de los compuestos reportados con mayor frecuencia se encuentran: Metanol (71%), ácido hidroclicórico (65%) y destilados livianos del petróleo (64%).

Algunos aditivos empleados en la fabricación del fluido de fracturamiento hidráulico, tienen la función de adherirse a las paredes de la fractura, como es el caso de los inhibidores de escamas, los reductores de fricción y el propante, con el fin de asegurar la estabilidad mecánica del revestimiento, la apertura de la

fractura y su permeabilidad, sin embargo, por la acción de las altas presiones de confinamiento y condiciones de operación, las propiedades de la roca y la acción de microorganismos, una gran parte de estos aditivos, se degradada y/o se devuelve con el agua de retorno una vez se libere la presión del pozo. Esto explica en gran medida las altas concentraciones de derivados del petróleo, de sales, Sodio, Cloro y alcoholes presentes en el fluido de retorno tras una estimulación por fractura hidráulica. Las elevadas presiones y temperaturas, acompañadas de las interacciones con los fluidos, modifican la estructura de muchos componentes.

Por otro lado, los ácidos empleados para el control del pH del fluido, y los aditivos empleados para controlar las concentraciones de hierro, reaccionan con los minerales presentes en las lutitas, generando sales compuestas, y dióxido de carbono, como resultado.

Las reacciones entre los componentes del fluido de fractura y la formación, producen constituyentes que pueden ser medidos como TDS y Sulfatos

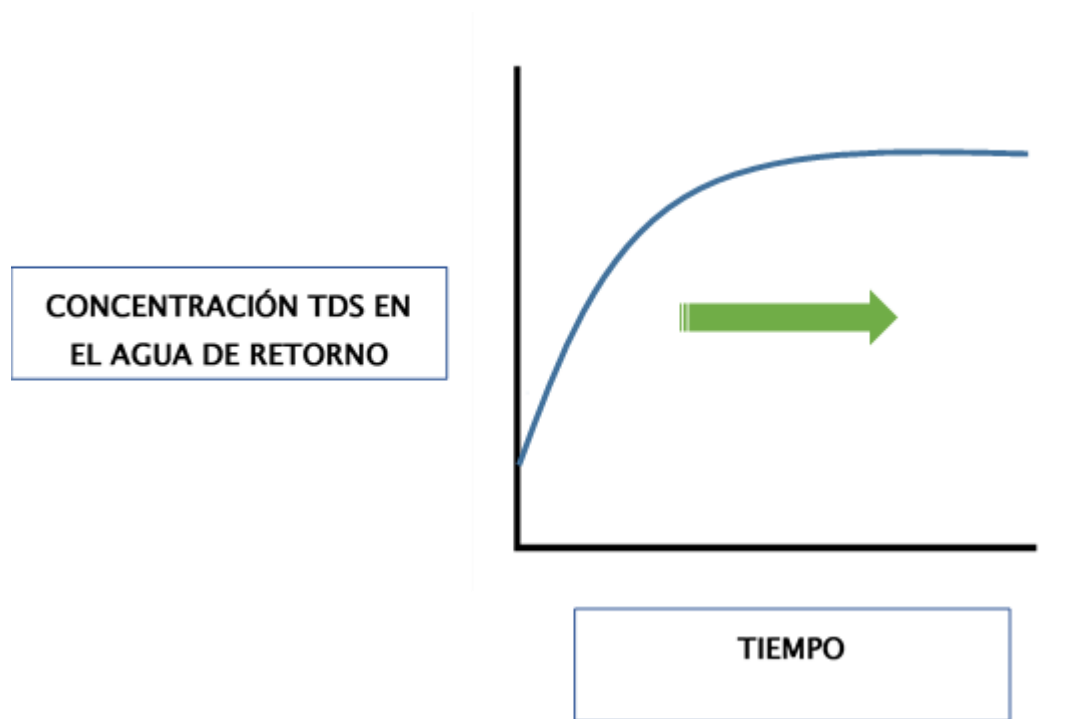
Por su parte, el agente gelificante, al igual que los surfactantes y reticulantes, reaccionan con el rompedor del gel, produciendo amonio y sales de sulfato, que retornan con él a superficie, generando grandes concentraciones a la línea de producción, en forma de cationes y aniones.

4.2. CASOS DE ESTUDIO

Cuando se realizan actividades de fracturamiento hidráulico, el porcentaje de del fluido de fractura que retorna a la superficie, en su mayoría, lo hace durante las primeras dos semanas posteriores a la estimulación.

La concentración de los componentes del fluido de retorno va variando a medida que pasa el tiempo: los primeros días las concentraciones reflejan la composición química de los aditivos utilizados en el fluido de fractura, y con los días la cantidad de sólidos disueltos tiende a aumentar.

Figura 9. Comportamiento de la concentración de sólidos disueltos a través del tiempo.



El volumen de fluido a inyectar para fracturar, depende la geología de la formación, profundidad del pozo, antigüedad, su estado mecánico, la técnica con la que se perforó, la calidad es influenciada por la fuente de agua, el tiempo en que esta ha estado en contacto con la formación, y el programa químico del fluido de fractura.³⁵

Para disminuir la demanda requerida de agua fresca al realizar fracturamiento hidráulico en un pozo, se puede reusar el agua de retorno en la preparación de nuevos fluidos de fractura logrando reducir entre un 20% – 25% el agua fresca necesaria.

Sin embargo, si se quiere reutilizar el agua de retorno, se deben tener cuenta los factores y componentes que a ciertas concentraciones pueden afectar la eficiencia del fluido de fractura, con el fin de enfocar el tratamiento del agua, en su remoción.

³⁵ HORNER, Patrick, et al. Shale Gas Water Treatment Value Chain - A Review of Technologies, including Case Studies. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Noviembre, 2011: Denver, Colorado.

4.2.1. Formación Marcellus. Es considerada una de las formaciones de lutita más larga de Estados Unidos, se ubica en la cuenca de los Apalaches y comprende los Estados de Maryland, Virginia, Ohio, Nueva York y Pensilvania donde se localiza la mayor parte. Cubre un área de 152.000 km², y su profundidad está entre 4500-8500 pies con 500 tera pies cúbicos de gas recuperable.³⁶

Para las operaciones de fracturamiento hidráulico en Marcellus se emplean en promedio más de 60.000 barriles de agua por pozo, mientras que el porcentaje de agua que retorna varía entre un 10% a un 40% dependiendo del pozo. En la tabla 8 se presenta el volumen de agua inyectada y de agua de retorno, de 14 pozos ubicados en la formación Marcellus:

Tabla 8. Volumen de agua inyectada y agua de retorno

POZO	Tipo de pozo	Volumen Inyectado (bbls)	Agua de retorno acumulada (bbls)	Agua de retorno (%)
A	Vertical	40.046	15.023	37,5%
B	Vertical	94.216	13.718	14,6%
C	Horizontal	146.226	15.991	10,9%
D	Horizontal	21.144	9.938	47%
E	Horizontal	53.500	24.610	46%
F	Horizontal	77.995	12.331	15,8%
G	Horizontal	123.921	12.471	10,1%
H	Vertical	36.035	21.282	59,1%
K	Horizontal	70.774	9.473	13,4%
M	Horizontal	99.195	19.723	19,9%
N	Vertical	11.435	3.043	26,6%
O	Horizontal	96.706	19.202	19,9%
Q	Vertical	23.593	5.090	21,6%
S	Vertical	16.460	9.345	56,8%

Fuente: Adaptado de HAYES, Thomas. *Sampling and Analysis of Water Streams Associated with the Development of Marcellus Shale Gas. Des Plaines: Marcellus Shale Coalition, 2009.*

³⁶CHEN, Yizhong, *et al.* Life cycle assessment of greenhouse gas emissions and water-energy optimization for shale gas supply chain planning based on multi-level approach: Case study in Barnett, Marcellus, Fayetteville, and Haynesville shales. *En: Energy Conversion and Management.* Febrero, 2017. Vol. 134, p. 382-398.

Se puede apreciar que el volumen de agua utilizado para la preparación del fluido de fractura es mayor en pozos horizontales que en pozos verticales.

La composición del agua fresca que se empleó para la preparación del fluido de fractura, así como el rango de concentraciones de los componentes del agua de retorno se puede apreciar en la tabla 9.

Tabla 9. Composición Agua fresca - Agua de retorno Marcellus

PARÁMETRO	AGUA FRESCA		FLUIDO DE FRACTURA		AGUA RETORNO	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Aceite y grasa mg/L	ND	- ND	4,6	- 255	4,6	- 103
Acidez mg/L	< 5	- 5,5	< 5	- 1.230	5	- 473
Alcalinidad mg/L	6,2	- 88,8	5	- 308	26,1	- 121
DOC mg/L	1,4	- 222	5	- 1.270	5	- 695
TOC mg/L	1,8	- 202	5,6	- 1.260	1,2	- 509
BOD mg/L	< 2,0	- 110	<2	- 2.220	2,8	- 2.070
COD mg/L	< 10	- 924	35,3	- 1.730	228	- 8.530
Dureza mg/L	18	- 1.080	26	- 9.500	630	- 34.000
pH	6,7	- 7,4	6	- 8,9	4,9	- 6,8
TDS mg/L	35	- 5.510	221	- 27.800	3.010	- 157.000
TSS mg/L	<2	- 24	4	- 5.290	17	- 1.150
Turbidez NTU	1,3	- 33,7	2,7	- 715	10,5	- 1.090
Bario mg/L	0,243	- 5,48	0,63	- 87,1	0,9	- 4.220
Boro mg/L	ND	- 2,45	0,019	- 40,7	13	- 145
Bromuro mg/L	< 0,2	- 31,9	< 0,2	- 58	0,009	- 1.600
Calcio mg/L	6,7	- 40,1	7	- 241	229,2	- 24.000
Cloruro mg/L	4,1	- 3.000	18	- 10.700	1.670	- 78.100
Estroncio mg/L	0,352	- 76,2	0,352	- 79	31,4	- 8.020
Fluoruro mg/L	< 0,05	- 1,2	< 0,05	- 58,3	0,1	- 50
Fósforo total mg/L	< 0,03	- 0,1	0,1	- 0,8	0,1	- 2,2
Hierro mg/L	0,1	- 3,56	0,137	- 4,31	12,1	- 158
Litio mg/L	ND	- 2,24	0,03	- 14,9	44,5	- 137
Magnesio mg/L	1,08	- 183	1,25	- 235	933	- 1.800
Manganeso mg/L	0	- 0,237	0,008	- 3,6	2,1	- 10
Potasio mg/L	2,3	- 53,6	2,36	- 229	49	- 3.950
Sodio mg/L	4,2	- 1.380	32,5	- 1.460	4.370	- 39.700
Sulfato mg/L	3,8	- 139	2,9	- 2.920	10	- 89,3

DOC: Carbono Orgánico disuelto

TOC: Carbono Orgánico total

BOD: Demanda Bioquímica de Oxígeno

COD: Demanda Química de Oxígeno

TDS: Sólidos disueltos totales

TSS: Sólidos suspendidos totales

ND: No detectado

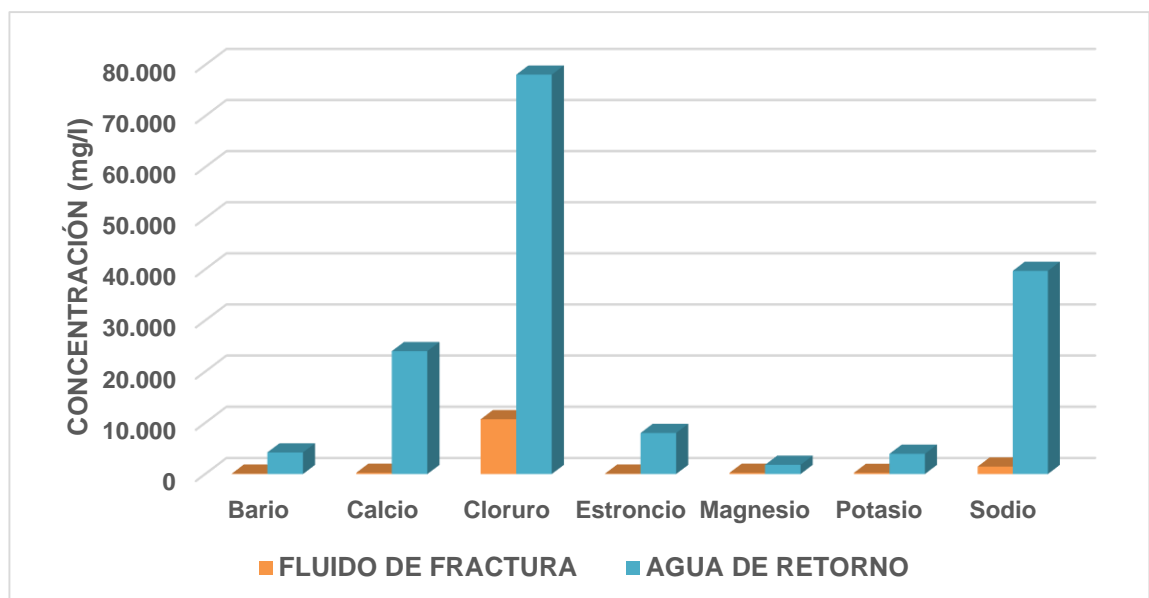
Fuente: Adaptado de HAYES, Thomas. *Sampling and Analysis of Water Streams Associated with the Development of Marcellus Shale Gas. Des Plaines: Marcellus Shale Coalition, 2009.*

Las concentraciones de los fluidos son ampliamente variables, en algunos casos, el agua utilizada para el fracturamiento hidráulico de un pozo se ha reutilizado para un trabajo de fracturamiento posterior.

El agua de retorno en Marcellus se caracteriza por tener una alta concentración de sólidos disueltos principalmente de cloruros y sodio, eso debido al agua de formación (salmuera) y capas de sal que tienen calcio, sodio, potasio, hierro, magnesio, bario y estroncio que se disuelven y contribuyen a la salinidad del fluido de retorno.

El aumento en la concentración del agua de retorno respecto al fluido de fractura se atribuye a la disolución de minerales presentes en la formación. En el siguiente gráfico se compara la composición de algunos componentes del fluido inyectado y el agua de retorno, los cuales al retornar aumentaron considerablemente su concentración.

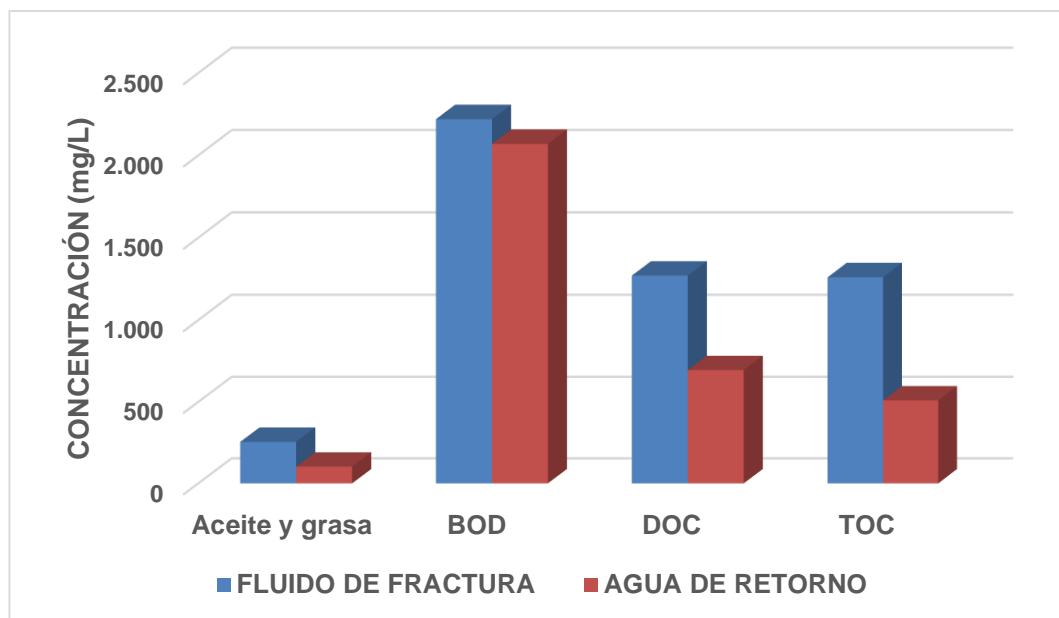
Gráfico 3. Comportamiento de componentes inorgánicos en el fluido de fractura y agua de retorno.



Estudios demuestran, que algunos de los compuestos orgánicos presentes en el fluido de fractura, al inyectarse al pozo, se adhieren a la materia orgánica de las lutitas y a las superficies del fondo de pozo, razón por la cual se presentan

concentraciones bajas en los valores de DOC, TOC y BOD. En el gráfico 4 se aprecia el comportamiento de esos parámetros en el fluido de fractura y el agua de retorno.

Gráfico 4. Comportamiento de Aceite y grasa, BOD, DOC, TOC en el fluido de fractura y agua de retorno.



Investigaciones realizadas por los PSR, Physicians for Social Responsibility, sobre el impacto del carbón sobre la salud humana, han demostrado que la presencia de tan altas concentraciones de bario en la formación se debe a la explotación minera de carbón que se llevaba a cabo en la región de Pensilvania y Virginia, y que comprendía gran parte de esta formación.

4.2.2. Formación Barnett. Se encuentra ubicada en Texas, Estados Unidos, su profundidad se encuentra entre 1.000 – 7.500³⁷ pies y el espesor de 100 a 700 pie y las reservas de gas recuperable calculadas son de alrededor de 250 tera pies cúbicos.

Para el fracturamiento hidráulico de un pozo se requieren alrededor de 14.000 m³ de agua³⁸, y en promedio retorna un 25% del fluido de fractura, la mayoría de este fluido es inyectado a pozos de disposición debido a su disponibilidad y economía, sin embargo, se buscan reducir la cantidad de agua fresca utilizada, a través del reúso del agua de retorno.

A continuación, se muestra la composición del agua de retorno y del fluido de fractura, en un rango que abarca el máximo y mínimo de los valores obtenidos de cinco pozos de la formación Barnett.

³⁷ ZHANG, Yannan, et al. Accounting for remaining injected fracturing fluid in Shale gas Wells. En: Unconventional Resources Technology Conference. Agosto, 2014: Denver, Colorado.

³⁸ ELMER, William G., et al. New Single Well Standalone Gas Lift Process Facilitates Barnett Shale Fracture Treatment Flowback. En: SPE Production an Operations Symposium. Abril,2009: Oklahoma

Tabla 10. Composición Fluido de fractura y Agua de retorno Barnett

PARÁMETRO		FLUIDO DE FRACTURA min - máx	AGUA DE RETORNO min - máx
Aceite y grasa	mg/L	17 - 22,2	88,2 - 1.430
Alcalinidad	mg/L	236 - 251	215 - 1.240
DOC	mg/L	84 - 281	5,5 - 65,3
TOC	mg/L	124 - 143	6,2 - 36,2
BOD	mg/L	130 - 245	101 - 2120
COD	mg/L	100 - 829	927 - 3.150
Dureza	mg/L	28 - 100	3.500 - 21.000
pH		7,7 - 8,5	6,5 - 7,2
TDS	mg/L	203 - 800	16.400 - 97.800
TSS	mg/L	80 - 360	120 - 535
Turbidez	NTU	116 - 265	144 - 314
Bromuro	mg/L	0 - 0,7	117 - 798
Bario	mg/L	0,05 - 2,7	0,93 - 17,9
Boro	mg/L	0,5 - 0,124	7-31,9
Calcio	mg/L	13,1 - 17,1	1.110 - 6.730
Cloruro	mg/L	21,6 - 151	9.600 - 60.800
Estroncio	mg/L	0,2 - 1,3	48 - 1.550
Fluoruro	mg/L	0,009 - 1	3,5 - 12,8
Hierro	mg/L	1 - 1,7	12,1 - 93,8
Litio	mg/L	0 - 0,04	2,56 - 37,4
Magnesio	mg/L	1,57 - 11,5	149 - 755
Manganeso	mg/L	0 - 0,05	0,25 - 2,20
Potasio	mg/L	3 - 4,46	80 - 750
Sodio	mg/L	81,3 - 278	4.370 - 28.200
Sulfato	mg/L	28 - 107	120 - 126

DOC: Carbono Orgánico disuelto

TOC: Carbono Orgánico total

BOD: Demanda Bioquímica de Oxígeno

COD: Demanda Química de Oxígeno

TDS: Sólidos disueltos totales

TSS: Sólidos suspendidos totales

ND: No detectado

En el siguiente gráfico se muestran las variaciones de los principales componentes del fluido de fractura y del agua de retorno, al igual que en la Formación Marcellus la composición de compuestos orgánicos disminuye. De los componentes inorgánicos el calcio, cloruro y sodio presentan la mayor variación.

Gráfico 5. Comportamiento de Aceite y grasa, BOD, DOC, TOC en el fluido de fractura y agua de retorno de la Formación Barnett

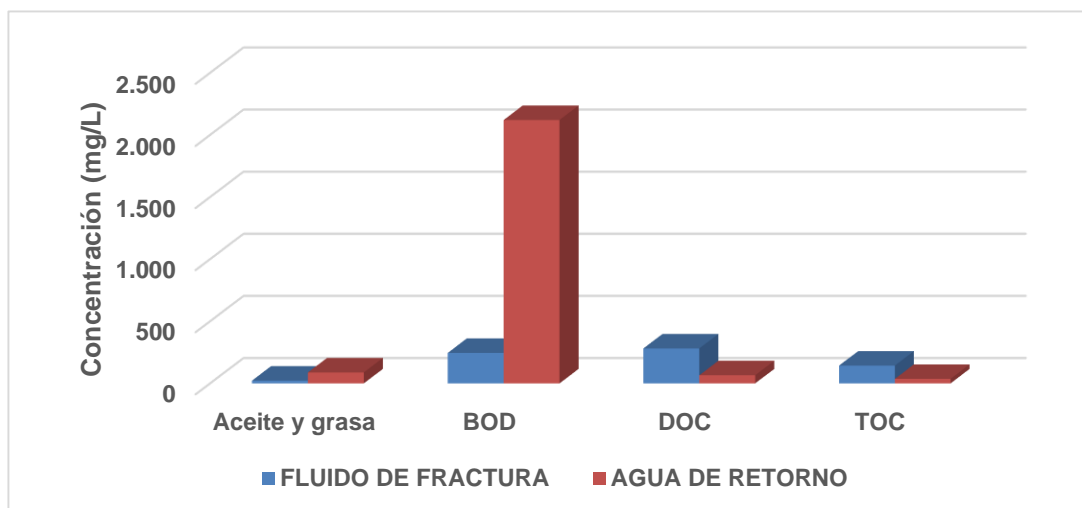
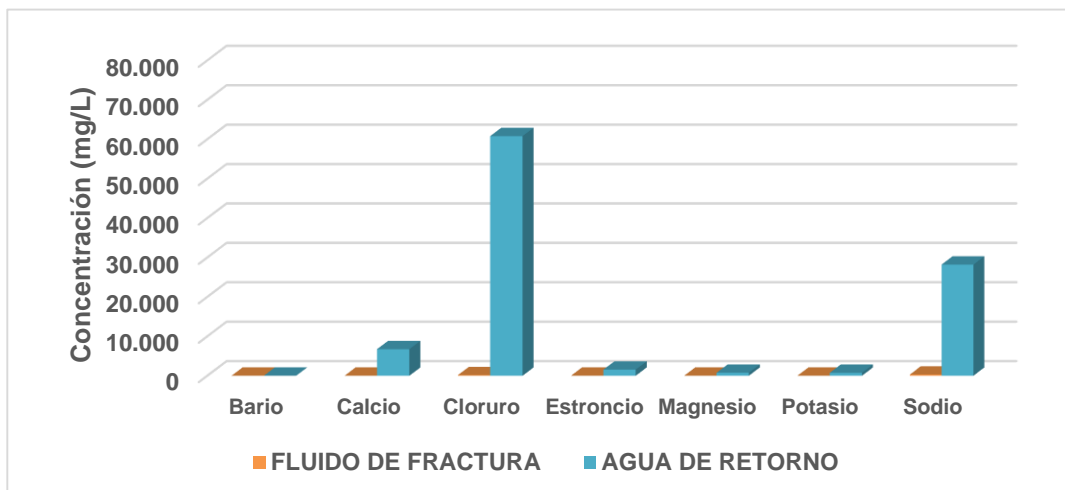


Gráfico 6. Comportamiento de componentes inorgánicos en el fluido de fractura y agua de retorno de la Formación Barnett



4.2.3. Formación Niobrara. Se encuentra ubicada en Colorado en la cuenca Denver-Julesburg; su formación geológica es una combinación de lutitas y areniscas con profundidades de hasta 8.000 pies. La mayoría de perforaciones no convencionales en la formación Niobrara se llevan a cabo en el campo Wattenberg, siendo el área más productiva, con 24.500³⁹ pozos activos para el año 2017 donde se produce aceite y gas húmedo.

Durante el proceso de fracturamiento hidráulico realizado en un pozo horizontal del campo Wattenberg a una profundidad de 6.800 pies, se analizó la muestra de agua a utilizar en la preparación del fluido de fractura, y el agua de retorno obtenida a los 15 días como se observa en la tabla 11. El volumen de agua inyectado fue de 11.200 m³ y se recuperó alrededor de un 30%.

³⁹ ROSENBLUM, James, *et al.* Temporal characterization of flowback and produced water quality from a hydraulically fractured oil and gas well. En: Science of the Total Environment. Octubre, 2017. Vol. 596, p. 369-377.

Tabla 11. Composición Agua fresca - Agua de retorno Niobrara

PARÁMETRO		Agua Fresca	Agua de Retorno
Aceite y grasa	mg/L	ND	59
Alcalinidad	mg/L	119	570
Bario	mg/L	0,05	10,9
Bromuro	mg/L	0,7	124,5
Calcio	mg/L	77,3	229,2
Cloruro	mg/L	1.160	9.435
COD	mg/L	46,8	4.305
Dureza	mg/L	145	695,1
Estroncio	mg/L	0,6	31,4
Hierro	mg/L	0,5	64,3
Magnesio	mg/L	20,8	34,5
Manganeso	mg/L	0,02	0,88
pH		7,37	6,9
Potasio	mg/L	5,9	49
Sodio	mg/L	587,4	5.799
TDS	mg/L	2.120	18.586
TSS	mg/L	42	378
Sulfato	mg/L	121,1	42,6
Turbidez	NTU	9,7	194

COD: Demanda Química de Oxígeno

TDS: Sólidos disueltos totales

TSS: Sólidos suspendidos totales

4.2.4. Formación Eagle Ford. La formación de Eagle Ford es una de las más importantes de Estados Unidos, está localizada al sur de Texas y cuenta con un espesor medio de 450 pies y una profundidad entre 7.000 y 12.000 pies⁴⁰. Esta formación productora de gas y aceite, está conformada principalmente por carbonatos arcillosos con propiedades mecánicas favorables para el fracturamiento hidráulico.

El volumen de agua requerido para la fractura de un pozo de gas es de aproximadamente 13.700 m³ y para un pozo de aceite, es de 15.000 m³.⁴¹ El porcentaje de recuperación de agua en el fluido de retorno es menor al 15%.

A partir de varios estudios se estableció la composición promedio del agua de retorno en Eagle Ford.^{42 43}

La concentración de TDS de la formación Eagle Ford es considerablemente más baja que en las formaciones Marcellus y Barnett

⁴⁰ GUPTA, Ishank., *et al.* Rock Typing in Eagle Ford, Barnett, and Woodford Formations. En: Unconventional Resources Technology Conference. Julio, 2017: Austin, Texas.

⁴¹ KONDASH, Andrew and VENGOSH, Avner. Water Footprint of Hydraulic Fracturing. En: Environmental Science & Technology. Septiembre, 2015. Vol. 49, p. 276–280.

⁴² HALLDORSON, Brent. Successful Oilfield Water Management. En: AADE National Technical Conference and Exhibition. Febrero, 2013: Oklahoma.

⁴³ SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. Key Shale Gas Water Management Strategies: An Economic Assessment Tool. En: SPE/APPEA International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Septiembre, 2012: Perth, Australia,

Tabla 12. Composición Agua de retorno Eagle Ford

PARÁMETRO		AGUA DE RETORNO
Alcalinidad	mg/L	406
Dureza	mg/L	1025
pH		6,8
TDS	mg/L	32.835 - 33.015
TSS	mg/L	180-840
Turbidez	NTU	>100
Bario	mg/L	10
Calcio	mg/L	1.270
Cloruro	mg/L	19.318
Estroncio	mg/L	203
Hierro	mg/L	83 - 112
Magnesio	mg/L	111
Manganeso	mg/L	1,2
Potasio	mg/L	192
Sodio	mg/L	10.900
Sulfato	mg/L	163

TDS: Sólidos disueltos totales

TSS: Sólidos suspendidos totales

4.2.5. Formación Vaca Muerta. Vaca Muerta es una formación geológica de Lutita que produce petróleo, gas seco y gas húmedo, está localizada en Argentina en la cuenca Neuquina. Es una de las formaciones de shale más grandes del mundo, cubriendo un área aproximada de 30.000 km², su profundidad varía entre 3.000 - 10.000 pies y un espesor promedio de 250 metros.⁴⁴

Se distingue de otras formaciones de shale por su importante cantidad de Carbón Orgánico Total, alta presión, buena permeabilidad y gran espesor. Las principales fuentes de agua para la elaboración del fluido de fractura provienen de ríos, lagos, embalses y fuentes de aguas subterráneas de baja salinidad.

Para cada etapa de estimulación se requieren 1.300 m³ de agua para yacimientos de aceite, 1.850 m³ para gas húmedo y 2.180 m³ para gas seco. El volumen total de agua que se emplea variará de acuerdo a si es un pozo vertical o pozo horizontal, para el vertical se utiliza en promedio 6.500 m³ y 14.500 m³ si es horizontal.

Para la preparación del fluido de fractura en Vaca Muerta, el agua debe cumplir los requerimientos establecidos por la compañía de servicios, los cuales se presentan en la tabla 13 junto con la concentración del agua de retorno obtenida en 8 pozos.

Entre los componentes más críticos a tratar se encuentran los iones cloruro, calcio, magnesio, sodio y estroncio. Una de las principales diferencias de la formación Vaca Muerta respecto a los demás casos de estudio, es que admite una concentración alta de sólidos disueltos en el agua para la preparación del fluido de fractura.

⁴⁴ BUIJS, Hernán and PONCE, Jorge. An Engineered Approach to Hydraulically Fracture the Vaca Muerta Shale. En: SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference and Exhibition. Enero, 2018: Woodlands, Texas.

Tabla 13. Composición agua de retorno y requerimiento de agua

PARÁMETRO		Requerimiento de Agua	Agua de retorno
Aluminio	mg/L	0,002	0,002 - 0,5
Bario	mg/L	0	2,5-800
Bicarbonato	mg/L	<600	61 - 500
Boro	mg/L	20	5 - 29,2
Calcio	mg/L	50 - 250	5.210 - 35.671
Cloruro	mg/L	<30.000	63.525 - 87.034
Estroncio	mg/L	0,02	385 - 4.210
Hierro	mg/L	1 - 20	6,5 - 575
Magnesio	mg/L	10 - 100	1.216 - 2.918
pH		6 - 8	4,5 - 6,7
Potasio	mg/L	100 - 500	250 - 1.700
Sodio	mg/L	2.000 - 5.000	18.447 - 59.261
TDS	mg/L	< 50.000	97.586 - 139.070
TSS	mg/L	< 50	120 - 714,5
Sulfato	mg/L	<500	100 - 400

TDS: Sólidos disueltos totales

TSS: Sólidos suspendidos totales

Fuente: Adaptado de BONAPACE, J., et al. *Water Management: What We Have Learned and What We Need to Consider for Developing a Shale Play in Argentina*. En: *SPE Latin American and Caribbean Health, Safety, Environment and Sustainability Conference*. Julio, 2015: Bogotá

A partir de los casos de estudio se pudo comprobar que la composición del agua de retorno varía en cada formación, sin embargo, hay parámetros que presentaron altas concentraciones en la mayoría de las formaciones como lo son: sólidos disueltos, cloruro, calcio, sodio, y magnesio. En la tabla 14 se presenta un resumen del agua de retorno de cada formación, se compararon los parámetros en los casos de estudio, en rojo se presenta la concentración más alta, en amarillo la concentración intermedia y en verde la concentración más baja del parámetro.

Tabla 14. Composición Agua de Retorno Casos de estudio

	Marcellus	Barnett	Niobrara	Eagle Ford	Vaca Muerta
Aceite y grasa	103	1.430	59	ND	ND
DOC	695	65	ND	ND	ND
TOC	509	36	ND	ND	ND
BOD	2.070	2.120	ND	ND	ND
COD	8.530	3.150	4.305	ND	ND
Dureza	34.000	21.000	695	1.025	ND
TDS	157.000	97.800	18.586	33.015	139.070
TSS	1.150	535	378	840	715
Bario	4.220	18	11	10	800
Boro	145	32	ND	ND	29
Bromuro	1.600	714	125	ND	ND
Calcio	24.000	6.730	229	1.270	35.671
Cloruro	78.100	60.800	9.435	19.318	87.034
Estroncio	8.020	1.550	31	203	4.210
Hierro	158	94	64	112	575
Magnesio	1.800	755	35	111	2.918
Potasio	3.950	750	49	192	1.700
Sodio	39.700	28.200	5.799	10.900	59.261
Sulfato	89	126	43	163	400
ND: No Dato					

En la tabla se puede observar que las formaciones Marcellus y Vaca Muerta cuentan con las mayores concentraciones de los componentes de los que se cuentan con información, en contraste con las formaciones Barnett, Niobrara y Eagle Ford. Dentro de estos contaminantes con concentraciones elevadas, se encuentran, la dureza, la cantidad de sólidos totales disueltos, Bario, Estroncio, Calcio, Cloro, y Sodio, siendo los tres últimos, los principales contribuyentes a los valores de sales disueltas. En menor medida, el COD, la cantidad total de sólidos suspendidos, el magnesio y el potasio.

Estudios demuestran que las grandes cantidades de bario y de magnesio presentes en Marcellus son consecuencia de la explotación minera de Carbón que se llevaban a cabo en el sector; estos metales, junto con el plomo y el zinc, se encuentran presentes en la roca y el carbón por naturaleza, sin embargo, se

dispersan en el aire, suelo y agua, producto de las actividades mineras de extracción y limpieza del carbón, para su transporte y comercialización.

Algunas hipótesis frente a los bajos porcentajes de bario de formaciones como Barnett se centran en su facilidad de precipitación como un sulfato, fenómeno que no se presenta en gran medida en la formación Marcellus.

Podría decirse que Niobrara es una de las formaciones más amigables, pues presenta los valores más bajos, de contaminantes, incluso de iones, lo cual facilitará el diseño de su sistema de tratamiento.

En los gráficos 7 y 8 se presentan los parámetros más críticos del agua de retorno para los casos de estudio.

Gráfico 7. Componentes críticos agua de retorno: TDS, Calcio, Cloruro, Sodio

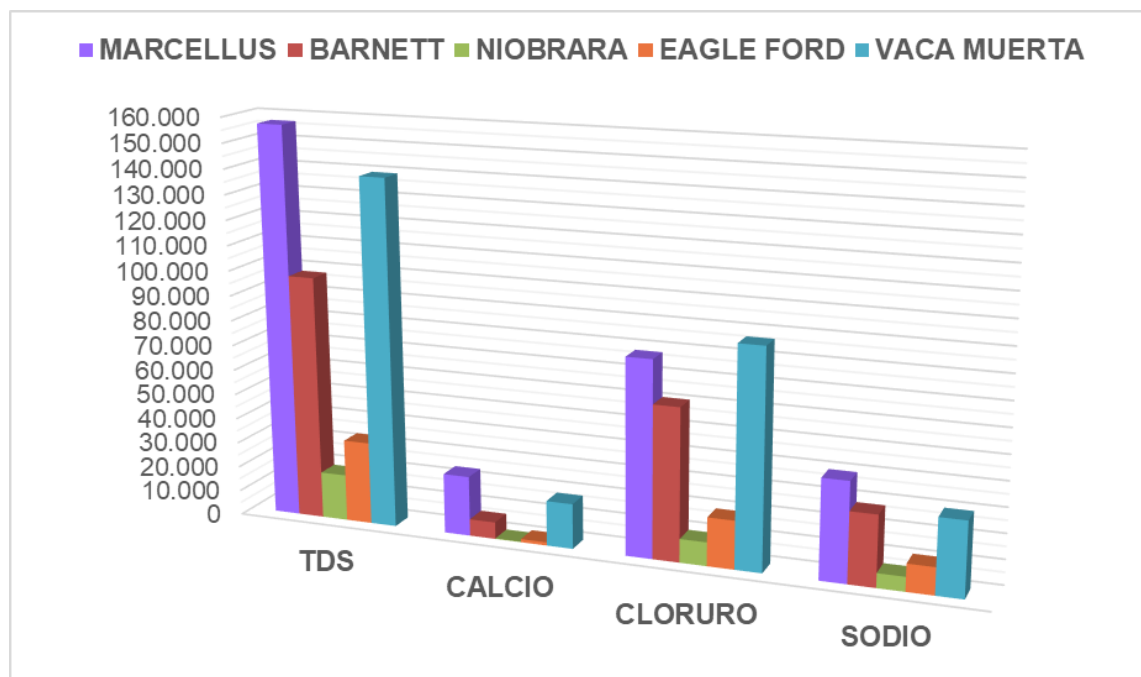
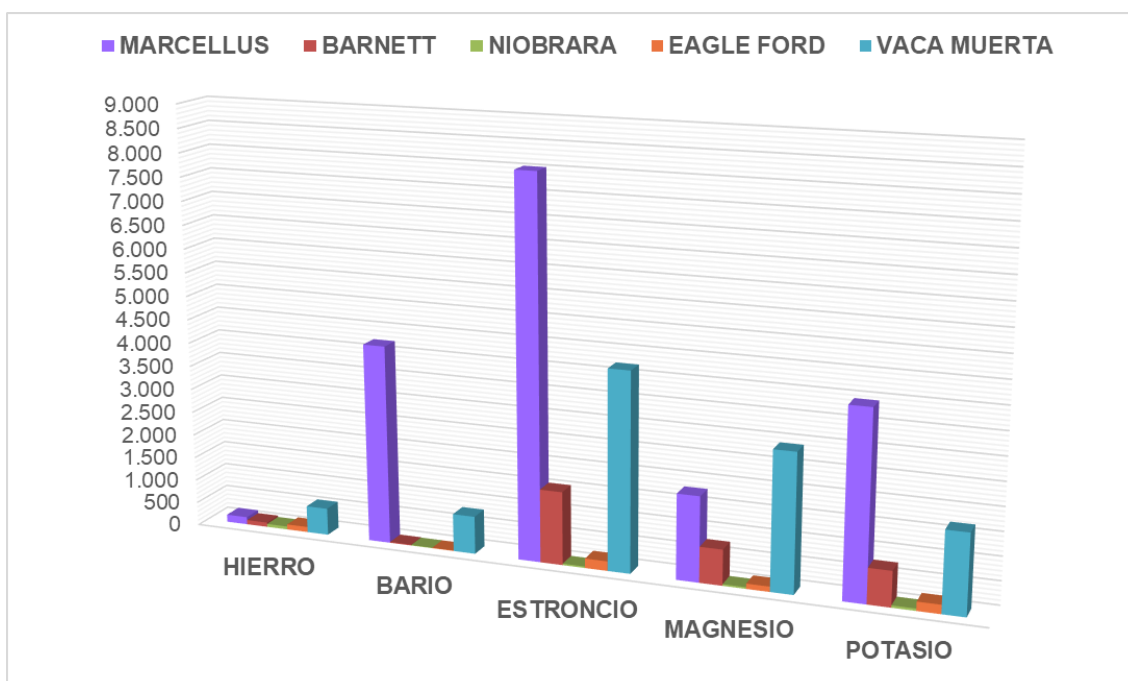


Gráfico 8. Componentes agua de retorno: Hierro, Bario, Estroncio, Magnesio, Potasio



4.3. PARAMETROS QUE AFECTAN EL FLUIDO DE FRACTURA

Para determinar las concentraciones máximas que debe tener el agua de retorno después de su tratamiento, para poder ser empleada como agua base del fluido de fractura en etapas posteriores de estimulación, es importante, en primera estancia, conocer los parámetros que afectan directamente la acción de ciertos contaminantes, y, por tanto, la eficiencia del fluido de fractura.

Dentro de los contaminantes más comunes, como se pudo observar en los casos de estudio, analizados a continuación, se encuentran iones inorgánicos, ácidos orgánicos, y cationes, entre otros.

Entre los iones inorgánicos presentes en el agua de retorno, se encuentran: el cloro, el cual afecta directamente la estabilidad de los aditivos e interviene en los procesos de nitrificación del fluido de fractura, representando una limitante para el reúso de estas aguas, el bromo, el cual generado como producto del tratamiento base de aguas de producción, se descarga en altas concentraciones

en el agua y por ser un componente cancerígeno, debe ser controlado; por último, se encuentra el sulfato, el cual interfiere en el proceso de digestión anaeróbico.

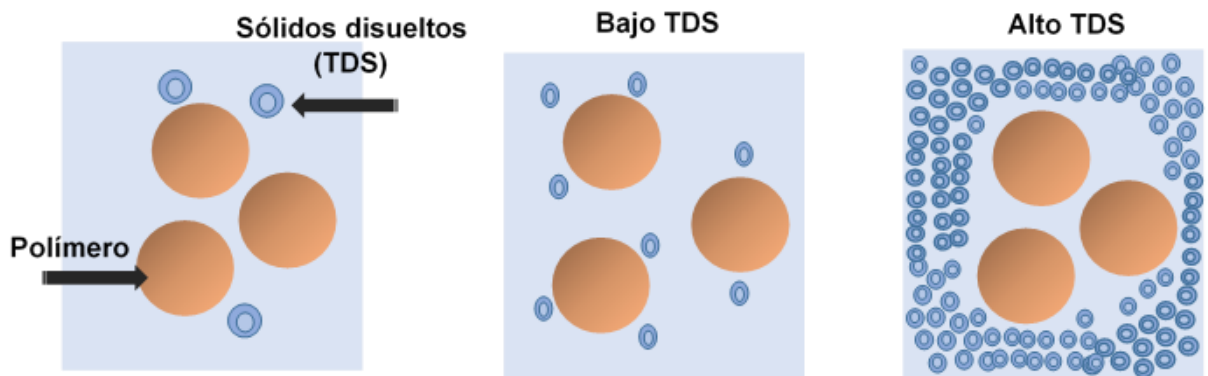
En cuanto a los ácidos orgánicos, se encuentran dentro de los más importantes, el ácido fórmico y el ácido acético, los cuales pueden modificar el pH de la solución, siendo esta una consideración importante para un fluido de fractura efectivo. La materia orgánica en el fluido de fractura puede formar bioensuciamiento y generar corrosión en los equipos empleados para su inyección, reducir la permeabilidad de la fractura y del medio poroso, y afectar la producción de gas. La presencia de materia orgánica al igual que los sólidos disueltos afecta la viscosidad.

Los contaminantes orgánicos del fluido de retorno del shale gas se expresan en el carbono orgánico total (TOC) y en la demanda química de oxígeno (COD), y provienen tanto del fluido inyectado como de los componentes de la formación y de su capacidad de la roca para generar hidrocarburos.

Finalmente, dentro de los cationes que tienen mayor impacto en el fluido de fractura, están, el potasio y el sodio, perjudiciales en para la estabilidad de ciertos aditivos, el litio, por su toxicidad, el amonio, el cual es corrosivo y puede afectar el medio de inyección y la tubería del pozo, y los últimos cuatro, el magnesio, calcio, bario y estroncio, entre otros, formadores de escamas, que taponan no solo de la línea de producción, si no las mismas fracturas creadas, y el recobro de hidrocarburos se verá directamente afectado. La formación de incrustaciones también afecta la efectividad de los reductores de fricción.

Sumado a esto, las altas concentraciones de estas sales disueltas, típicas en las aguas de producción, influyen en la estabilidad del fluido de fractura, afectando la solubilidad de los aditivos poliméricos y la viscosidad del fluido. Cuando se encuentran a muy altas concentraciones surge un fenómeno de blindaje, en donde los iones disueltos en la solución, rodean las moléculas del polímero del reticulante, evitando su desarrollo y disolución en el agua, como se puede observar en la siguiente figura.

Figura 10. Presencia de sólidos disueltos en el polímero



Además, altas concentraciones de TDS, pueden representar un reto importante para el análisis de caracterización de fluidos, ya que afectan la calibración de los equipos utilizados y por ende generan porcentajes de error muy elevados.

Por su parte, los sólidos suspendidos que retornan a la superficie con el agua después de la fractura, están formados principalmente por apuntalante y partículas sólidas de roca, las cuales deben ser removidas para evitar su deposición dentro del equipo de inyección, y que se conviertan en una limitante en la eficiencia del fracturamiento.

Dentro de los estudios con base experimental, realizados para determinar concentraciones críticas de los componentes en el fluido de fractura, el departamento de Ingeniería Ambiental de la Universidad de Colorado, en colaboración con Halliburton, analizaron la influencia de algunos iones

inorgánicos del agua de retorno, en la viscosidad de dos tipos de fluido de fractura base: Goma-Guar y Carboximetil-celulosa (CMC), con el fin de determinar el impacto del reúso del agua de retorno en la preparación de nuevos fluidos de fractura.

A continuación, se muestran las concentraciones críticas encontradas, para cada tipo de fluido, a partir de las cuales el fluido de fractura aun presenta un comportamiento óptimo en términos de la viscosidad para la que fue diseñado.

Tabla 15. Concentraciones críticas en el fluido de fractura

ION	FLUIDO BASE CMC		FLUIDO BASE GUAR	
	EFEECTO	CONCENTRACION CRITICA (mg/ L)	EFEECTO	CONCENTRACION CRITICA (mg/ L)
Aluminio	<i>Nulo</i>	20	<i>Significativo</i>	15
Bicarbonato	<i>Mínimo</i>	3000	<i>Significativo</i>	1500
Calcio	<i>Significativo</i>	600	<i>Significativo</i>	400
Hierro	<i>Significativo</i>	75	<i>Significativo</i>	75
Fosforo	<i>Significativo</i>	5	<i>Significativo</i>	5
Magnesio	<i>Significativo</i>	125	<i>Significativo</i>	125
Potasio	<i>Significativo</i>	9000	<i>Significativo</i>	5000
Sodio	<i>Significativo</i>	9000	<i>Significativo</i>	5000

Fuente: Adaptado de ESMAELIRAD, N. et al. *Influence of inorganic ions in recycled produced water on gel-based hydraulic fracturing fluid viscosity. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. Diciembre, 2015.*

Como factor común para ambos tipos de fluidos, podemos observar que existe una limitante de 75 mg/L de hierro, con un impacto categorizado como significativo en la efectividad del fluido de fractura. La presencia de hierro además de desestabilizar el fluido de fractura, puede reducir significativamente la funcionalidad de los rompedores.

Para el fluido a base CMC, se permitieron concentraciones de sodio de hasta 9.000 mg/L, sin afectar la viscosidad de diseño, del fluido, mientras que en el

base guar, a concentraciones superiores de 5000 mg/ L de sodio y potasio, el fluido presentaba una alta inestabilidad.⁴⁵

El hierro y el aluminio se comportan de la misma manera que el calcio y el magnesio, a concentraciones mucho más bajas. De igual manera, la presencia de fósforo afecta la viscosidad del fluido de fractura de manera negativa, a muy bajas concentraciones (1- 5 mg/L), lo que permite concluir que la fuerza iónica es un factor definitivo en los iones y su impacto en el desempeño del fluido de fractura.

Entre los dos tipos de fluidos, el fracturamiento hidráulico con fluidos base CMC es más tolerante a soluciones salinas, acepta hasta una concentración de 7.000 mg/L⁴⁶ de TDS en el agua.

Los resultados de este estudio, demostraron la viabilidad del uso del agua de producción para la fabricación de nuevos fluidos de fractura, en la tabla a continuación se observan, algunos parámetros que fueron probados a las concentraciones máximas mostradas, y no representaban un cambio importante en la viscosidad final del fluido de fractura.

⁴⁵ ESMAELIRAD, N., et al. Influence of inorganic ions in recycled produced water on gel-based hydraulic fracturing fluid viscosity. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. Marzo,2016. Vol. 139, p. 104-111.

⁴⁶ ESMAELIRAD, N, *et al.* Recycling Fracturing Flowback Water for Use in Hydraulic Fracturing: Influence of Organic Matter on Stability of Carboxyl-Methyl-Cellulose-Based Fracturing Fluids. En: SPE Journal. Agosto,2016. Vol. 21.

Tabla 16. Concentraciones máximas en el fluido de fractura

ION	FLUIDO BASE CMC		FLUIDO BASE GUAR	
	EFEECTO	CONCENTRACION MAX. (mg/ L)	EFEECTO	CONCENTRACION MAX. (mg/ L)
Amonio	<i>Nulo</i>	50	<i>Minimo</i>	50
Bario	<i>Nulo</i>	15	<i>Nulo</i>	15
Boro	<i>Minimo</i>	25	<i>Nulo</i>	25
Bromuro	<i>Nulo</i>	200	<i>Nulo</i>	200
Nitrato	<i>Nulo</i>	100	<i>Minimo</i>	100
Estroncio	<i>Nulo</i>	60	<i>Minimo</i>	60
Sulfato	<i>Nulo</i>	1600	<i>Significativo</i>	1600

Fuente: Adaptado de ESMAELIRAD, N. et al. Influence of inorganic ions in recycled produced water on gel-based hydraulic fracturing fluid viscosity. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. Diciembre, 2015.

Se ha encontrado que el boro, en exceso en el agua puede interferir con el tiempo de las reacciones del agente reticulante⁴⁷. Un entrecruzamiento prematuro puede generar aumentos en la presión de fricción cuando se bombea el fluido, por ende, reducir la concentración de boro en el agua, ayudará a prevenir o mitigar el daño de la formación y aumentar la estabilidad del fluido de fractura.

Otro estudio realizado por Universidad de Texas A&M se determinó la concentración máxima de calcio, magnesio, sodio y potasio que debía tener el fluido de fractura base Guar-gel para desarrollar una viscosidad aceptable (100 cp – 600 cp). Para el Calcio y Magnesio la concentración máxima aceptable fue de 600 y 500 ppm respectivamente, mientras que para el Sodio 11.000 mg/ L y el potasio 2.300 mg/ L.

En 2010 se iniciaron estudios por la General Electric Global Research Center, de la mano con el Departamento de Energía, Laboratorio Nacional de Tecnología

⁴⁷ CAO, Jiasheng and MONROE, Stephen. Environmentally Preferred Process for Efficient Boron and Hardness Removal for Produced Water Reuse. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Septiembre, 2015: Houston, Texas.

Energética de Estados Unidos, en donde se compiló información de los requerimientos que debe cumplir el agua de retorno, según el uso posterior que se le vaya a dar.

Las especificaciones que se presentan a continuación, se obtuvieron de las publicaciones abiertas de algunas empresas operadoras; son valores generales y debe tenerse en cuenta, que los valores para determinada formación de lutitas, puede variar con la litología de la formación, las regulaciones locales y estatales, y las preferencias de la empresa operadora.

Tabla 17. Especificaciones del agua de retorno tratada

PARAMETRO	ESPECIFICACIONES PARA EL AGUA TRATADA			
	Clarificada	Suavizada	Desalinizada	
	Reúso	Reúso	Reúso en fracturamiento	Agricultura
Sólidos Disueltos Totales <i>mg/L</i>	NR	NR	<20,000	<500
Alcalinidad Total <i>mg/L</i>	<600	<600	<600	~ 50
Dureza CaCO₃ <i>mg/L</i>	NR	<2000	<2000	ver SAR
Sólidos Suspendidos Totales <i>mg/L</i>	<50	<50	<50	<2~10
Turbidez <i>NTU</i>	<100	<100	<100	<4
Cloruros <i>mg/L</i>	NR	NR	<12,500	<50
Hierro <i>mg/L</i>	<10	<10	<10	<4
Aceites y Orgánicos Solubles <i>mg/L</i>	<50	<50	<50	<29
Sulfato <i>mg/L</i>	<125	<25	<25	<25
Fosforo Total <i>mg/L</i>	NR	NR	NR	<5
Conteo Bacteriano <i># / 100mL</i>	<100	<100	<100	<100
Ph	6.5 - 8.5	6.5 - 8.5	6.5 - 8.5	6.7 - 7.4
SAR	NR	NR	NR	<12
Temperatura <i>°C</i>	NR	NR	NR	ambiente

Fuente: Adaptado de ACHARYA, Harish R., et al. Cost Effective Recovery of Low-TDS Frac Flowback. GE Global Research. Final Report. Junio, 2011.

Los parámetros de interés señalados en azul, son los valores máximos de concentración que debe tener el agua después de su tratamiento de desalinización, para ser empleada en la fabricación de un fluido de fractura nuevo. Estas especificaciones son aplicables para cualquier formación de shale gas, shale oil y tight gas.

En la tabla 18 se hace énfasis en la formación Marcellus, ya que es la que presenta una mayor concentración de contaminantes, con respecto a las demás formaciones estudiadas. La información fue suministrada por Halliburton y XTO Energy.

Tabla 18. Especificaciones agua de retorno Marcellus

PARÁMETRO	VALOR MÁXIMO	UNIDAD
Formadores de escamas (Al, Ba, Ca, Fe, Mn, Sr) CaCO₃	2500	mg/L
Sólidos disueltos máx.	50000	mg/L
Hierro máx.	3.5	mg/L
Calcio máx.	250	mg/L
Rango Ph	6.5 a 7.5	

Fuente: Adaptado de U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Analysis of Hydraulic Fracturing Fluid Data from the FracFocus Chemical Disclosure Registry 1.0.* Marzo, 2015.

Para efectos prácticos, se resumen a continuación los requerimientos de calidad del agua, que se tendrán en consideración para la propuesta final de tratamiento del fluido de retorno, para el reúso del agua en el fracturamiento hidráulico.

Tabla 19. Requerimientos de calidad del agua de retorno para el reúso en fluidos de fractura

Parámetro		Concentración límite
Aceite y grasas	mg/L	50
Aluminio	mg/L	15
Bario	mg/L	15
Bicarbonato	mg/L	1.500
BOD	mg/L	110
Boro	mg/L	25
Bromuro	mg/L	200
Calcio	mg/L	400
Cloruro	mg/L	12.500
COD	mg/L	924
DOC	mg/L	22
Dureza	mg/L	2.000
Estroncio	mg/L	60
Fosforo	mg/L	5
Hierro	mg/L	10
Magnesio	mg/L	125
Potasio	mg/L	5.000
Sodio	mg/L	5.000
Sulfato	mg/L	1.600
TDS	mg/L	20.000
TOC	mg/L	202
TSS	mg/L	50
Turbidez	NTU	100

5. ANTECEDENTES DEL TRATAMIENTO DE AGUAS DE RETORNO

Con la producción acelerada de yacimientos no convencionales utilizando fracturamiento hidráulico, existe una preocupación creciente sobre el manejo que se le da al agua de retorno, se estima que su volumen es 10^{48} veces mayor que la generada por extracción convencional de petróleo y gas, además presenta un riesgo potencial ambiental debido a su alto contenido de sólidos disueltos y materia orgánica.

Las empresas se enfrentan al reto de disponer el agua de retorno, gestionar la logística de obtener suficiente agua para fracturar hidráulicamente el pozo y cumplir con regulaciones gubernamentales, el uso del fluido de retorno se basa en dos posibilidades generales: disposición final y reúso / reciclaje.

A la hora de determinar el uso que se le dará al agua de retorno se debe tener en cuenta:

- Costo y disponibilidad de una fuente de agua fresca.
- Tipos de transporte de agua disponibles.
- Tipos de disposición disponibles y costos asociados.
- Tratamientos de aguas: Dependerá de la calidad que requiera tener el agua final.
- Regulaciones locales.

5.1. DISPOSICIÓN FINAL

La estrategia de disposición del agua de retorno requiere tener disponibles volúmenes de agua fresca considerable para próximos trabajos de fractura del pozo, entre las opciones de disposición final del agua de retorno se encuentra la inyección en pozos profundos y descarga en superficie.

⁴⁸ KONG, Fan-xin., et al. Application of coagulation-UF hybrid process for shale gas fracturing flowback water recycling: Performance and fouling analysis. En: Journal of Membrane Science. Febrero, 2017. Vol.524, p. 460-469.

Los pozos profundos se utilizan para inyectar y desechar aguas residuales, se debe asegurar que el pozo no permita la migración del fluido inyectado hacia acuíferos,

El uso de pozos de disposición es limitado en áreas donde no cuentan con pozos cercanos, se debe transportar el agua largas distancias para su disposición final, como es el caso de Marcellus, mientras que Barnett y Eagle Ford cuentan con abundantes pozos de eliminación.

La inyección en pozos profundos es la estrategia de eliminación que crea el mayor nivel de tráfico de camiones al transportar el agua y la mayor demanda de agua fresca, se hace necesario estrategias más sostenibles ambientalmente.

También se puede disponer el agua de retorno descargándola en cuerpos de agua superficiales, el agua debe cumplir unas especificaciones antes de su descarga.

5.2. REUSO Y RECICLAJE

Los métodos de reúso y reciclaje del agua de retorno ofrecen una propuesta atractiva ya que ayudan a reducir la demanda de agua fresca que se necesitara en operaciones de fractura posteriores y al mismo tiempo, reducir los volúmenes de agua que deben ser transportados, tratados y desechados.

El agua de retorno se reusa cuando la concentración de sólidos disueltos es baja por lo cual solo se requiere un tratamiento sencillo que remueva los sólidos suspendidos y materia orgánica para que posteriormente se mezcle directamente con agua fresca.

Cuando la cantidad de sólidos disueltos es considerable, se requiere de tratamientos más avanzados que puedan remover los materiales disueltos, para obtener agua de alta calidad y pueda ser utilizada nuevamente, esta técnica es conocida como reciclaje.

El uso de la estrategia de reúso y reciclaje del agua de retorno está limitado a que se necesite realizar estimulaciones hidráulicas adicionales, a medida que el agua se recicla y se utiliza en estimulación de fracturación, cada ciclo de agua reutilizada vuelve con una composición química más compleja. Por lo tanto, la vida útil del agua reciclada se acorta o requiere una costosa limpieza o dilución con agua dulce para que sea una base viable para la fracturación de fluidos.

La eliminación mediante pozos de inyección es limitada en Marcellus, la mayor área de la formación está localizada en Pensilvania quien solo cuenta con un solo pozo de eliminación comercial, Nueva York tiene 6, Virginia 74 y Ohio 159 pozos; para manejar el agua de retorno de los campos de Marcellus con pozos de disposición es necesario recorrer grandes distancias para transportar el agua incurriendo en altos costos.

El crecimiento en la perforación de nuevos pozos de gas en Marcellus Shale, aumentó la demanda de agua para los trabajos de fracturamiento al igual que el agua que retornaba a superficie.

En la tabla 20 se presentan las diferentes estrategias de gestión del agua de retorno y agua de producción: reúso, reciclaje, pozos de inyección y vertimiento, con sus respectivos porcentajes de uso para el año 2009 y 2013.

Hasta el año 2009 la mayor parte del agua de retorno era destinaba a vertimiento mientras que para el año 2013 más del 96% del agua es reutilizada a través del reúso y reciclaje, lo que evidencia el compromiso por dar un mayor aprovechamiento al agua y disminuir el requerimiento de agua fresca en la preparación de nuevos fluidos de fractura.

Tabla 20. Gestión de Aguas Residuales en Marcellus

	AGUA DE RETORNO (%)		AGUA DE PRODUCCIÓN (%)	
	2009	2013	2009	2013
Reúso	21,3	26,8	15,3	75,1
Reciclaje	0	70,1	0	12,8
Pozos de Inyección	0,2	2,7	0,7	12
Vertimiento	78,5	0,4	84	0,1

Fuente: Adaptado de MA, Guanyu; GEZA, Mengistu y XU, Pei. *Review of Flowback and Produced Water Management, Treatment and Beneficial Use for Major Shale Gas Development Basins.* En: *Shale Energy Engineering.* 2014, p. 53-62

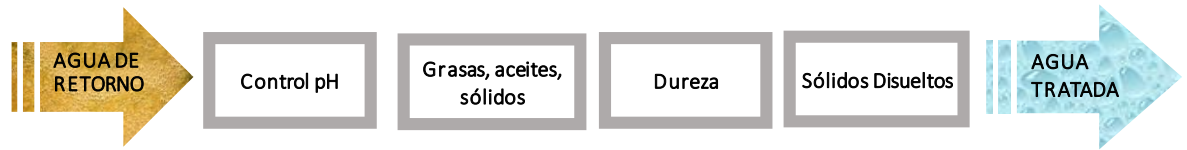
5.3. TRATAMIENTO AGUA DE RETORNO

Como se mencionó en el capítulo anterior un factor determinante en la estabilidad del fluido de fractura se relaciona con la viscosidad necesaria para generar la fractura y transportar el apuntalante, la presencia de altas concentraciones de iones afectarán la efectividad del fluido, por lo cual, para poder reutilizar el agua de retorno proveniente del fracturamiento hidráulico se debe realizar un tratamiento al agua que le permita remover componentes específicos que no son compatibles con el fluido de fractura.

Las tecnologías de tratamiento pueden ser usadas como un único proceso o una combinación de tratamientos para lograr la calidad de agua requerida, dependerá en gran medida de las características del agua de retorno.

El primer paso en el tratamiento es remover los sólidos suspendidos, grasas, aceites y materia orgánica; luego se eliminan los componentes de dureza, calcio y magnesio, para finalizar con la remoción de los sólidos disueltos, en la figura 11 se presenta el diagrama general del tratamiento.

Figura 11. Parámetros del agua de retorno a tratar



Las tecnologías que se emplean para remover los parámetros a remover se presentan a continuación.

5.3.1. Grasas y aceites. El aceite y la grasa pueden estar presentes en el agua en forma libre, emulsionada o disuelta, la mayor parte se puede extraer utilizando una variedad de dispositivos que incluyen hidrociclones, sistemas de flotación por aire disuelto y filtros especializados que contienen sustancias absorbentes.⁴⁹

Los sistemas de flotación separan las partículas mediante microburbujas de aire que se liberan a presión atmosférica, las grasas, aceites y sólidos suspendidos se adhieren a las burbujas que flotan hacia el sistema de separación donde son eliminados.

En la separación por hidrociclón se aplica una fuerza centrífuga que separa las partículas de aceite y grasas del agua, otro método que se emplea es la flotación compacta que une las dos técnicas mencionadas previamente, durante este proceso es inyectado nitrógeno, las gotas de aceite se ven obligadas a aglomerarse y unirse facilitando su separación del agua, se pueden agregar floculantes para un mayor rendimiento.

⁴⁹ KIDDER, Mark, *et al.* Treatment options for reuse of frac flowback and produced water from shale. En: World Oil. Julio, 2011. p. 95-99.

5.3.2. Sólidos Suspendidos. Eliminar los sólidos suspendidos ayuda a reducir efectivamente la actividad biológica, lo que reduce los requisitos de biocidas y ayuda a evitar la contaminación bacteriana de las formaciones⁵⁰. Para su remoción se manejan sistemas de decantación/ sedimentación usando coagulantes y floculantes, filtración, electrocoagulación e hidrociclón.

La coagulación es un proceso de desestabilización de partículas coloidales en suspensión con el fin de favorecer su aglomeración, a través de la adición de coagulantes químicos, la floculación agita las partículas coaguladas con la finalidad de aumentar su tamaño y peso y poder sedimentarlos con facilidad. Es un tratamiento eficaz que elimina gran cantidad de sustancias.

Los sistemas de filtración son los más empleados y eficientes, la separación se realiza a partir de membranas principalmente microfiltración y ultrafiltración, permiten el paso del agua y retiene partículas con mayor tamaño que el del poro de la membrana.

Para el tratamiento del agua de retorno se están implementado sistemas que combinan coagulantes y membranas para una mejor remoción de sólidos suspendidos y de turbidez.

En la electrocoagulación las partículas suspendidas se desestabilizan al inducir corriente eléctrica al agua, se forman conglomerados que flotan, facilitando la remoción.

⁵⁰ BURNETT, D. B; PLATT, F. M, and VAVRA, C. E. Achieving Water Quality Required for Fracturing Gas Shales: Cost Effective Analytic and Treatment Technologies. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Abril,2015: Texas.

5.3.3 Dureza. La dureza es una descripción de la concentración de compuestos minerales presentes en el agua, principalmente sales de calcio y magnesio, que pueden precipitarse y formar incrustaciones, se remueven a través de precipitación química, intercambio iónico y membranas de nanofiltración

La precipitación química consiste en la adición de sustancias químicas generalmente hidróxido de calcio o hidróxido de sodio, que reaccionan con los iones para transformarlos en compuestos insolubles, posteriormente son separados del agua. La eficiencia del proceso dependerá de: concentración de calcio y magnesio, agente precipitante empleado, pH de la solución y presencia de componentes que puedan inhibir la reacción.

El intercambio iónico es un proceso químico en el que los iones de calcio y magnesio son intercambiados por iones presentes en resinas generalmente sodio, los iones contaminantes se adhieren a la resina.

En la nanofiltración el agua pasa a través de una membrana semipermeable donde se produce una separación basada en el tamaño de las moléculas, su aplicación en el ablandamiento del agua de retorno ha sido exitosa, logrando porcentajes de remoción superiores al 90%.⁵¹

5.3.4. Sólidos disueltos. El principal problema asociado con el agua de retorno en la extracción de hidrocarburos en yacimientos no convencionales es la alta salinidad con la que generalmente se encuentra este fluido, con una concentración de sólidos disueltos que va aumentando con el tiempo.

Para remover los sólidos disueltos se requieren técnicas de tratamiento avanzadas, dependiendo de la concentración se escogerá el tratamiento más adecuado.

⁵¹ STANTON, Op cit.

Se emplean tecnologías de membrana como nanofiltración y ósmosis inversa, y tecnologías térmicas para tratar el agua, se requiere un pretratamiento antes de la desalinización para lograr una mayor efectividad del proceso.

La nanofiltración se ha empleado para la remoción de sólidos disueltos en aguas de retorno con concentraciones de hasta 31.000 mg/L, la modificación de la membrana con nanopartículas ha mejorado el rendimiento, frente a membranas de ósmosis inversa requiere una presión de trabajo menor.

La ósmosis inversa es una membrana a la cual se le aplica alta presión superior a la presión osmótica del agua, permite el paso de las moléculas de agua y retiene las sales disueltas y compuestos orgánicos. La presión con la que trabaja la membrana es proporcional a la concentración de los sólidos disueltos, la ósmosis inversa se emplea cuando la concentración de sólidos disueltos en el agua es menor a 40.000 mg/L⁵², a concentraciones mayores el rendimiento de la membrana disminuye considerablemente, y deben implementarse tecnologías térmicas más intensivas en energía.

Entre las tecnologías térmicas se encuentra la compresión mecánica de vapor, la cual consiste en evaporar el agua mediante un compresor que transfiere energía hasta separar la solución, al final se obtiene agua fresca y una salmuera con mayor concentración de sólidos disueltos. Este sistema puede manejar hasta una concentración de 200.000 mg/L⁵³ de sólidos disueltos y 3.000 m³ de agua. Los requerimientos de energía son altos, están en el rango de 7 – 12 kW h / m³.

Otro de los procesos térmicos empleados en la desalinización es la destilación por membranas, donde la corriente de agua se calienta y solo las moléculas de vapor pasan a través de una membrana hidrofóbica. La diferencia de presión de vapor entre las superficies de la membrana facilita el proceso de separación. En

⁵² GREGORY, Kelvin B; VIDIC, Radisav D y DZOMBAK, David A. Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing. En: ELEMENTS. Julio,2011. Vol. 7, p. 181–186

⁵³ ESTRADA, José and BHAMIDIMARRI, Rao. A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing. En: Fuel. Octubre,2016. Vol.182, p. 292-303.

estudios ha mostrado un alto porcentaje de rechazo de sales superiores a 70.000 mg/L.⁵⁴

El tratamiento de aguas de retorno involucra una variedad de tecnologías enfocadas a remover parámetros específicos, que deben ser integrados para lograr un tratamiento eficiente, en la tabla 21 se presenta un resumen de las tecnologías empleadas.

Tabla 21. *Tecnologías de tratamiento de agua de retorno*

PARÁMETRO	TRATAMIENTO
Grasas y aceites	Flotación por aire disuelto Métodos absorbentes Hidrociclón Flotación Compacta
Sólidos suspendidos	Coagulación / Floculación Filtración Electrocoagulación
Dureza	Precipitación química Nanofiltración Intercambio iónico
Sólidos disueltos	Nanofiltración Ósmosis inversa Compresión mecánica de vapor Destilación por membrana

Algunos tratamientos no logran remover exitosamente las sales disueltas en el agua, por lo cual se requiere el desarrollo de sistemas de fluidos de fractura preparados con agua salina

⁵⁴ ESTRADA, Op cit.

6. SISTEMA DE TRATAMIENTO DEL AGUA DE RETORNO IMPLEMENTANDO NANOTECNOLOGÍA

En este capítulo se propondrá un sistema de tratamiento, basado en nanotecnología, para tratar el agua de retorno proveniente del fracturamiento hidráulico en yacimientos no convencionales que permita su posterior reuso en la preparación de fluidos de fractura para etapas posteriores de fracturamiento, con el fin de disminuir la demanda de agua fresca requerida.

Como pudimos observar en capítulos anteriores, la nanotecnología ofrece un mejor rendimiento en el tratamiento de agua frente a tecnologías convencionales, por diferentes motivos relacionados con su estructura y materiales utilizados. Para la selección del tratamiento óptimo para nuestros casos de estudio, se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros:

- La eficiencia de remoción de contaminantes
- El requerimiento energético
- La posibilidad de reuso de la tecnología
- La selectividad en el tratamiento del agua.

6.1. ETAPAS DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO

El sistema propuesto consiste en tres etapas de tratamiento: coagulación a partir de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro, filtración, empleando membranas de ultrafiltración y nanofiltración.

6.1.1. Coagulación. Como se evidenció en la investigación las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro presentan propiedades que las hacen ideales para la adsorción de partículas.

La primera fase del tratamiento consistirá en agregar al agua de retorno, nanopartículas magnéticas de óxido de hierro, que servirán como coagulantes, y se encargarán principalmente de remover turbidez, hierro, compuestos orgánicos, como aceites y grasas.

Para la recuperación de estas nanopartículas se debe emplear un campo magnético, lo cual implica un consumo energético adicional.

6.1.2. Membrana de Ultrafiltración. Una vez el coagulante aglomera las partículas se emplea una membrana de ultrafiltración de baja presión, como una etapa de clarificación y desinfección del agua, con el fin último de eliminar partículas suspendidas, un poco más de turbidez, macromoléculas y microorganismos de las corrientes de agua.

Esta fase del tratamiento servirá de preámbulo al proceso de desalinización, para el cual se deben cumplir con ciertos parámetros de contenido de compuestos orgánicos y partículas suspendidas.

La membrana de ultrafiltración posee una alta resistencia química, resistencia mecánica y larga durabilidad, el tamaño de sus poros es de 0,03 μm en diámetro.

6.1.3. Membrana de Nanofiltración. El proceso de tratamiento finaliza con el paso del agua de retorno por una membrana de nanofiltración de flujo cruzado, donde se generan dos corrientes de salida: una corriente de permeado que es el fluido que logra pasar a través de la membrana, y una corriente de retenido compuesto por todas las partículas rechazadas por la membrana.

La presión genera la separación del fluido, el flujo cruzado barre continuamente las partículas, evitando su acumulación en la superficie de la membrana, evitando su ensuciamiento.

La nanofiltración se encarga del proceso de desalinización y remoción de sólidos disueltos, su presión de trabajo dependerá de la concentración del agua de retorno, entre más concentrada sea, se requerirá de mayor presión para obtener una mejor eficiencia.

Para la optimización de la recuperación de agua y la reducción del ensuciamiento de la membrana de nanofiltración, es fundamental implementar procesos de pretratamiento que se dirijan a la eliminación de constituyentes suspendidos y orgánicos, por tal motivo se implementa en primera estancia, la coagulación y ultrafiltración.

La membrana de nanofiltración tendrá nanopartículas de plata para un mayor control de bioincrustaciones y ensuciamiento de la superficie.

Para asegurar el buen rendimiento de la membrana se debe implementar un sistema de limpieza, conformado por una solución de NaOH 0,1 M, debido a su alta eficiencia de limpieza⁵⁵, la cual circulará por la membrana durante 45 minutos.

El volumen de agua que se rechace el cuál será muy concentrado, se eliminará mediante el empleo de pozos de disposición.

6.2. EVALUACIÓN DE TRATAMIENTO DEL AGUA DE RETORNO

A continuación, se evaluará el sistema propuesto para cada caso de estudio, su aplicabilidad se determina de acuerdo a la comparación de las concentraciones de salida con los requerimientos de calidad del agua establecidos en el proyecto para el reúso (tabla 19).

Los porcentajes de eficiencia del tratamiento fueron determinados con base en las pruebas de laboratorio y pilotos consultados durante la investigación.

Para el caso de las membranas de ultrafiltración y nanofiltración se determinaron a partir de un modelo matemático de regresión lineal, que depende de la concentración de cada parámetro de la formación.

⁵⁵ MO, Yinghui, et al. Chemical cleaning of nanofiltration membrane filtrating the effluent from a membrane bioreactor. En: Separation and Purification Technology. Noviembre 2010. Vol. 75, p. 407-414.

En el Anexo A se presentan los porcentajes de eficiencia obtenidos en cada caso de estudio. Se asume que la recuperación del agua después del tratamiento será del 90%.

6.2.1. Tratamiento formación Niobrara. La aplicación del sistema de tratamiento del agua de retorno en la formación Niobrara resulta exitoso en todas las presiones evaluadas, garantizando la calidad del agua requerida para su posterior reúso, se recomienda aplicar la membrana de nanofiltración con una presión de 150 psi pues su requerimiento energético será menor.

Tratar el agua de retorno permitirá reusar alrededor de 3.024 m³ si se inyectan 11.200 m³ de agua en un pozo en el fracturamiento hidráulico y se logra un retorno del 30%.

En la tabla 22 se presentan los resultados de las concentraciones finales de cada componente del fluido de retorno, en cada etapa del tratamiento.



Tabla 22. Tratamiento agua de retorno Formación Niobrara

	AGUA DE RETORNO	NPM	UF	NF (150 psi)	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)	
Aceite y grasas	mg/L	59,0	1,18	1,14	0,22	0,14	0,13	0,1
Bario	mg/L	10,9	10,9	8,5	0,07	0,11	0,06	0,03
Bromuro	mg/L	124,5	124,5	105,27	25,03	25,46	25,61	11,19
Calcio	mg/L	229,2	229,2	148,76	1,38	1,51	0,87	0,56
Cloruro	mg/L	9.435	9.435	9.257,88	1.667	894,82	847,98	573,74
COD	mg/L	4.305	1.808,1	1.773,98	522,26	324,15	253,14	147,47
Dureza	mg/L	695,1	637,41	637,41	5,65	6,3	3,77	1,2
Estroncio	mg/L	31,4	31,4	24,89	0,18	0,22	0,12	0,07
Hierro	mg/L	64,3	4,05	4,05	0,49	0,49	0,49	0,49
Magnesio	mg/L	34,5	34,5	34,5	1,04	0,33	0,22	0,11
Manganeso	mg/L	0,88	0,77	0,77	0,11	0,11	0,11	0,11
Potasio	mg/L	49	49	42,95	18,47	10,99	8,71	4,74
Sodio	mg/L	5.799	5.799	5.799	1.015,35	844,92	672,89	400,73
TDS	mg/L	18.586	18.586	17.888,44	6.260,95	2.693,57	2.107,86	1.244,08
TSS	mg/L	378	378	18,9	0,95	0,95	0,95	0,95
Sulfato	mg/L	42,6	42,6	34,57	0,57	2,03	6,36	2,38
Turbidez	NTU	194	9,7	1,16	0,7	0,63	0,12	0,01

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

 Cumple calidad
 No cumple calidad

6.2.2. Tratamiento formación Eagle Ford. Para aplicar la nanofiltración en esta formación, existe un requerimiento de presión mínimo de 200 psi para cumplir los parámetros de calidad establecidos.

La presión de 150 psi no se evaluó pues las eficiencias de remoción eran bajas para la composición del agua de retorno de Eagle Ford.

Para realizar una estimulación hidráulica en un pozo de gas se requiere de 13.700 m³ de agua fresca. Asumiendo que el retorno del fluido es de 15%, con el tratamiento propuesto se podrán reusar aproximadamente 1.850 m³, mientras que en un pozo de aceite se logran recuperar 2.025 m³.

Tabla 23. Tratamiento agua de retorno Formación Eagle Ford

		AGUA DE RETORNO	NPM	UF	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)
Bario	mg/L	10	10	7,81	0,10	0,06	0,03
Calcio	mg/L	1.270	1.270	1.016	33,19	19,28	9,63
Cloruro	mg/L	19.318	19.318	19.123,05	5.905,05	3.687,66	1.737,15
Dureza	mg/L	1.025	939,93	631,4	7,65	4,6	2,11
Estroncio	mg/L	203	203	161,28	4,19	3,83	2,24
Hierro	mg/L	112	7,06	7,06	0,85	0,85	0,85
Magnesio	mg/L	111	111	111,0	2,15	1,47	0,92
Manganeso	mg/L	1,2	1,05	1,05	0,15	0,15	0,15
Potasio	mg/L	192	192	174,63	37,78	29,59	17,31
Sodio	mg/L	10.900	10.900,0	10.900	4.225,39	2.590,13	1.191,59
Sulfato	mg/L	163	163	154,92	38,84	6,08	0,83
TDS	mg/L	32.835	32.835	31.177,09	11.020,17	6.756,47	3.083,41
TSS	mg/L	840	840	42	2,10	2,10	2,10
Turbidez	NTU	100	5	0,04	0,02	0,01	0,01

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración



Cumple calidad

No cumple calidad

6.2.3. Tratamiento formación Barnett. La aplicación del sistema de tratamiento propuesto para el agua de retorno de Barnett no resulta ser eficiente. La concentración de bromuro, calcio, cloruro, dureza, estroncio y sodio superan el límite establecido para el reúso en la preparación de fluido de fractura.

La membrana de nanofiltración aun trabajando a 300 psi no logra la remoción necesaria para su reúso, de acuerdo a las especificaciones encontradas en la literatura.



Tabla 24. Tratamiento agua de retorno Formación Barnett

	AGUA DE RETORNO	NPM	UF	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)	
Aceite y grasas	mg/L	1.430	28,60	26,56	6,33	5,80	4,36
Bario	mg/L	17,9	17,9	13,25	0,17	0,12	0,05
Boro	mg/L	31,9	31,9	27,05	27,05	27,05	23,3
Bromo	mg/L	798	798	798	798,0	798,0	266,09
Calcio	mg/L	6.730	6.730	6.730	1.015,5	591,51	266,14
Cloro	mg/L	60.800	60.800	60.800	48.688,93	37.561,6	12.890,03
COD	mg/L	3.150	1.323	1.213,72	201,27	167,41	13,61
DOC	mg/L	65	65,3	59,15	7,07	6,76	5,21
Dureza	mg/L	21.000	19.257	19.257	2.843,67	1.140,39	1.756,94
Estroncio	mg/L	1.550	1.550	1.550	248,01	266,0	156,12
Hierro	mg/L	93,8	5,91	5,91	0,71	0,71	0,71
Magnesio	mg/L	755	755	755	77,63	54,5	37,99
Manganeso	mg/L	2	1,93	1,93	0,27	0,27	0,27
Potasio	mg/L	750	750	750	46,26	29,39	41,76
Sodio	mg/L	28.200	28.200	28.200	22.328,18	18.330,07	6.929,13
Sulfato	mg/L	126	126	126	24,16	75,53	27,72
TDS	mg/L	97.800	97.800	97.800	97.800	64.613,57	22.561,79
TOC	mg/L	36,20	36,2	36,2	4,33	4,14	3,19
TSS	mg/L	535	535	26,75	1,34	1,34	1,34
Turbidez	NTU	314	15,7	0,79	0,79	0,79	0,79

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

 Cumple calidad
 No cumple calidad

Para lograr los requerimientos de calidad que no se alcanzan en algunos parámetros se puede realizar un nuevo ciclo de tratamiento tomando como concentración de entrada la concentración final del primer ciclo de tratamiento, logrando así una calidad de agua que permite reusar el agua de retorno:

Tabla 25: Segundo ciclo de tratamiento agua de retorno Formación Barnett

		AGUA TRATADA	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)
Aceite y grasa	mg/L	4,4	4,36	4,36	4,36
Bario	mg/L	0,1	0,05	0,05	0,05
Boro	mg/L	23,3	21,12	20,55	17,2
Bromo	mg/L	266,1	143,4	143,2	40,99
Calcio	mg/L	266,1	2,9	1,68	1,05
Cloro	mg/L	12.890	2.201,83	1.636,9	928,92
COD	mg/L	13,6	1,63	1,70	1,87
DOC	mg/L	5,2	0,03	0,07	0,08
Dureza	mg/L	1.756,9	30,01	19,87	11,52
Estroncio	mg/L	156,1	3,33	2,9	1,70
Hierro	mg/L	0,7	0,71	0,71	0,71
Magnesio	mg/L	38	0,38	0,3	0,13
Manganeso	mg/L	0,3	0,27	0,27	0,27
Potasio	mg/L	41,8	10,77	8,54	4,63
Sodio	mg/L	6.929,1	1.381,01	990,69	540,56
Sulfato	mg/L	27,7	1,09	3,04	1,16
TDS	mg/L	22.561,8	4.659	3.273,24	1.751,58
TOC	mg/L	3,2	3,19	3,19	3,19
TSS	mg/L	1,3	1,34	1,34	1,34
Turbidez	NTU	0,8	0,79	0,79	0,79

6.2.4. Tratamiento formación Vaca Muerta. Las concentraciones de salida del tratamiento basado en nanotecnología para la formación Vaca Muerta, no logran la calidad necesaria para reusar el agua de retorno en trabajos posteriores de fracturamiento debido a la alta concentración que presenta de sólidos disueltos.



Tabla 26. Tratamiento agua de retorno Formación Vaca Muerta

		AGUA DE RETORNO	NPM	UF	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)
Aluminio	mg/L	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Bario	mg/L	800	800	800	800	800	800
Boro	mg/L	29,20	29,20	24,56	24,21	24,21	20,17
Calcio	mg/L	18.036	18.036	18.036,00	7.136,72	4.159,07	1.836,19
Cloruro	mg/L	87.034	87.034	87.034	87.034	77.158,8	56.077,53
Estroncio	mg/L	4.210	4.210	4.210	1.787,91	1.951,79	1.145,84
Hierro	mg/L	575	36,23	36,23	4,35	4,35	4,35
Magnesio	mg/L	2.918	2.918	2.918	1.118,02	788,16	558,89
Potasio	mg/L	1.700	1.700	1.700	1.700	1.700	1.700
Sodio	mg/L	29.913	29.913	29.913	29.913	20.664,95	7.754,02
Sulfato	mg/L	400	400	400	287,34	207,07	286,76
TDS	mg/L	139.070	139.070	139.070	139.070	139.070	43.758,29
TSS	mg/L	714,50	714,50	35,73	1,79	1,79	1,79

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

 Cumple calidad
 No cumple calidad

Al realizar un nuevo ciclo de tratamiento se lograría alcanzar la siguiente calidad del agua:

Tabla 27: Segundo ciclo de tratamiento agua de retorno Formación Vaca Muerta

		AGUA TRATADA	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)
Aluminio	mg/L	0,5	0,5	0,5	0,5
Bario	mg/L	800	800	800	800
Boro	mg/L	20,17	17,43	16,68	13,96
Calcio	mg/L	1.836	82,50	47,96	23,13
Cloruro	mg/L	25.121	10.886	6.337,7	2.707,82
Estroncio	mg/L	1.146	137,26	145,80	85,56
Hierro	mg/L	4,35	4,35	4,35	4,35
Magnesio	mg/L	559	43,26	30,32	20,97
Potasio	mg/L	575	63	46	40
Sodio	mg/L	7.754	1.849	1.261,09	655,35
Sulfato	mg/L	287	146,77	171,93	146,69
TDS	mg/L	43.758	22.078	12.705	5.284,04
TSS	mg/L	1,8	1,79	1,79	1,79

6.2.5. Tratamiento formación Marcellus. La eficiencia de remoción de contaminantes presentes en el agua de retorno de la formación Marcellus no logra cumplir con los parámetros de calidad establecidos anteriormente para su reúso.

La concentración de la mayoría de compuestos inorgánicos como lo son bario, calcio, cloro, estroncio, magnesio y sodio, es muy elevada, y su reúso en la preparación de nuevos fluidos de fractura afectaría la viscosidad del fluido y su capacidad de sostén del apuntalante, implicaría un mayor gasto energético para su bombeo.



Tabla 28. Tratamiento agua de retorno Formación Marcellus

	AGUA DE RETORNO	NPM	UF	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)
Aceite y grasa	mg/L 103	2	1,87	0,21	0,20	0,16
Bario	mg/L 4.220	4.220	4.220	4.220	4.220	4.220
Boro	mg/L 145	145	145	145	145	145
Bromo	mg/L 1.600	1.600	1.600	1.600	1.600	966,25
Calcio	mg/L 24.000	24.000	24.000	12.595,86	7.341,06	3.231,61
Cloruro	mg/L 78.100	78.100	78.100	78.100	62.090,63	20.504,31
COD	mg/L 8.530	3.582,6	3.582,6	876,03	573,69	515,89
DOC	mg/L 695	695,00	636,89	10,51	15,1	13,76
Dureza	mg/L 34.000	31.178	31.178	7.354,57	4.500,44	4.628,18
Estroncio	mg/L 8.020	8.020	8.020	7.072,36	6.446,36	4.152,32
Fósforo	mg/L 2,20	2,20	2,15	0,09	0,36	0,09
Hierro	mg/L 158	9,95	9,95	1,19	1,19	1,19
Magnesio	mg/L 1.800	1.800	1.800	428,86	302,05	213,38
Manganeso	mg/L 10	8,76	8,76	1,23	1,23	1,23
Potasio	mg/L 3.950	3.950	3.950	3.950	3.950	3.950
Sodio	mg/L 39.700	39.700	39.700	39.700	36.687,77	13.354,29
Sulfato	mg/L 89,30	89,30	89,3	11,9	37,07	13,65
TDS	mg/L 157.000	157.000	157.000	157.000	157.000	55.126,58
TOC	mg/L 509	509	466,44	7,70	11,06	10,08
TSS	mg/L 1.150	1.150	57,50	2,88	2,88	2,88
Turbidez	NTU 1.090	54,50	2,73	2,73	2,73	2,73

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

 Cumple calidad
 No cumple calidad

Realizando un nuevo ciclo de tratamiento en el agua de retorno de la formación Marcellus se logra alcanzar los requerimientos de calidad del agua para su reúso.

Tabla 29: Segundo ciclo de tratamiento agua de retorno Formación Marcellus

		AGUA TRATADA	NF (200 psi)	NF (250 psi)	NF (300 psi)
Aceite y grasa	mg/L	0,16	0,16	0,16	0,16
Bario	mg/L	2476,66	1.847	1.577	1.454
Boro	mg/L	145,00	145	145	145
Bromo	mg/L	966,25	966	966	377,01
Calcio	mg/L	3231,61	242,84	141,33	65,53
Cloruro	mg/L	20504,31	6.854	4.203,21	1.933,67
COD	mg/L	515,89	65,67	65,55	60,32
DOC	mg/L	13,76	1,76	1,7	1,29
Dureza	mg/L	4628,18	169,24	103,03	88,82
Estroncio	mg/L	4152,32	1.739,58	1.898,75	1.114,7
Fósforo	mg/L	0,09	0,00	0,01	0,00
Hierro	mg/L	1,19	1,19	1,19	1,19
Magnesio	mg/L	213,38	6,96	4,83	3,19
Manganeso	mg/L	1,23	1,23	1,23	1,23
Potasio	mg/L	3950,00	3.950	3.950	3.950
Sodio	mg/L	13354,29	6.731	3.954,60	1.718,29
Sulfato	mg/L	13,65	0,2	0,54	0,22
TDS	mg/L	55126,58	36.626	20.300	7.931,71
TOC	mg/L	10,08	10,08	10,08	10,08
TSS	mg/L	2,88	2,88	2,88	2,88
Turbidez	NTU	0,14	0,14	0,14	0,14

Para las formaciones Marcellus, Barnett y Vaca Muerta, debido a su alta concentración en sólidos disueltos, la tasa de remoción a partir de membranas de nanofiltración no cumple con los parámetros de calidad, por lo cual se requiere aplicar un nuevo ciclo de tratamiento para remover eficientemente todos los componentes para su posterior reúso en la preparación de fluidos de fractura.

Adicionalmente, en los últimos años se han investigado alternativas que permiten la generación de fluidos de fractura estables a altas temperaturas a partir de agua de retorno con un alto contenido de sólidos disueltos de aproximadamente 300.000⁵⁶ mg/L y concentración de dureza de 90.000 mg/L. Estas alternativas sugieren, el uso de determinados surfactantes, para asegurar el buen desempeño del fluido de fractura.

6.3. YACIMIENTOS NO CONVENCIONALES EN COLOMBIA

Colombia presenta un alto potencial para desarrollar yacimientos no convencionales, se estima que sus recursos técnicamente recuperables de lutita son de aproximadamente 55 tera pies cúbicos de gas y 6.8 billones de barriles de petróleo⁵⁷, por lo tanto no es erróneo afirmar que su explotación permitirá aumentar las reservas y producción del país.

Estos recursos se encuentran en tres cuencas principales: Valle Medio del Magdalena, Llanos Orientales y Catatumbo; en las formaciones La Luna, Gachetá y Capacho, ricas en materia orgánica

La formación La Luna de la cuenca del Valle Medio Magdalena es una unidad calcárea considerada la roca generadora por excelencia de hidrocarburos en Colombia, está conformada por tres miembros: el inferior, Salada está compuesto principalmente de lutitas calcáreas negras, finamente estratificadas y laminadas, el intermedio, Pujamana formado por lutitas calcáreas de color gris

⁵⁶ LI, Leiming, et al. How Extremely High-TDS Produced Water Compositions Affect Selection of Fracturing Fluid Additives. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Abril, 2015: The Woodlands, Texas.

⁵⁷ ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. Op. cit.

a negro, y, el miembro superior Galembó por lutitas calcáreas negras orgánicas, entrelazadas de piedra caliza fina y arcillosa⁵⁸. La Luna posee un alto potencial para la producción de shale gas y shale oil.

Se han realizado investigaciones donde se han determinado las similitudes que comparte con la formación Eagle Ford en Estados Unidos. A continuación, se presentan las características más relevantes.

Tabla 30. Analogía entre las formaciones La Luna y Eagle Ford

	LA LUNA	EAGLE FORD
EDAD	Cretácico	Cretácico
MINERALOGÍA	Cuarzo 21% - 53% Calcita 18% - 74 %	Cuarzo 30% - 15% Calcita 58% - 72%
PROFUNDIDAD(FT)	4.000 - 17.000	4.000 - 13.000
ESPESOR(FT)	200 - 500	50 - 200
GRADIENTE DE PRESIÓN (PSI/FT)	0,55 - 0,8	0,4 - 0,65
POROSIDAD PROMEDIO (%)	6,3	7,3
TEMPERATURA (°K)	355 - 361	350 - 384
PERMEABILIDAD (MD)	0,017	0,001 - 0,0015
CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC %)	2 - 11,9	2 - 9
MADUREZ TÉRMICA (RO%)	0,6 - 1	0,8 - 1,6
TIPO DE QUERÓGENO	II	II

Teniendo en cuenta el estudio del agua de retorno en cada uno de los casos de estudio, en donde se aprecian las diferencias entre las concentraciones de cada componente respecto al fluido de fractura; se evidencia que las altas concentraciones en la composición provienen de la disolución de minerales presentes en la formación, por lo cual, al presentarse semejanzas en las propiedades mineralógicas, petrofísicas y geoquímicas de las formaciones La Luna y Eagle Ford, podrían también resultar similitudes en la composición del agua de retorno.

⁵⁸ GALVIS, H.A, et al. Regional Sequence Stratigraphy of the Upper Cretaceous La Luna Formation in the Magdalena Valley Basin, Colombia. En: Unconventional Resources Technology Conference. Agosto,2014: Denver, Colorado.

Si se desarrollan actividades de fracturamiento hidráulico para extraer los hidrocarburos presentes en las lutitas de la Formación La Luna, no podrían realizarse vertimientos de las aguas de producción y fluidos de retorno a los cuerpos de aguas superficiales ni al alcantarillado público ya que la legislación colombiana no lo admite de acuerdo con la Resolución 631 de 2015.⁵⁹

Asumiendo que el agua de retorno presentará similitudes con Eagle Ford, la implementación del sistema de tratamiento basado en nanotecnología para el agua de retorno ofrece una oportunidad para su posterior reúso en nuevos fluidos de fractura, con esto se disminuye el impacto ambiental que genera en el país, al disminuir la demanda de agua fresca.

⁵⁹ MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 631 DE 2015. Marzo, 2015.

7. CONCLUSIONES

- La nanotecnología ha demostrado tener aplicaciones potenciales en el tratamiento de aguas y la remoción de contaminantes, mediante el mecanismo de adsorción, el proceso de filtración por membranas y la fotocatalisis.
- Debido a su tamaño nanométrico, las nanopartículas presentan una mayor área superficial relativa frente a los materiales convencionales, por lo cual poseen más sitios activos de interacción con las partículas del fluido a tratar, mejorando su capacidad de separación y adsorción de contaminantes.
- Las propiedades de superparamagnetismo que han desarrollado las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro les permite ser empleadas exitosamente como adsorbentes eficientes en la remoción de turbidez, metales pesados y aceites y grasas, con la ayuda de un campo magnético
- En el análisis composicional del fluido de retorno de 5 formaciones: Marcellus, Barnett, Niobrara, Eagle Ford ubicadas en Estados Unidos, y Vaca Muerta en Argentina; se observa que la fisicoquímica del fluido inyectado cambia notablemente al regresar de la formación, el agua de retorno presenta una disminución en la concentración de compuestos orgánicos respecto al fluido de fractura inyectado, debido a que estos compuestos se adhieren a las lutitas y a las superficies del fondo del pozo; por su parte, la concentración de componentes inorgánicos aumenta considerablemente a causa de la disolución de los minerales presentes en la formación, lo cual se ve reflejado en una alta cantidad de sólidos disueltos, especialmente de bario, calcio, cloro, sodio y magnesio, ejemplo de ello es la concentración de sólidos disueltos totales en Barnett, que pasan de 800 mg/L a 97.800 mg/L en el fluido de retorno.
- Durante los primeros días el agua de retorno refleja la química del fluido de fractura mostrando similitudes en su composición, con el paso del tiempo va adquiriendo más características propias de la formación y la cantidad de sólidos disueltos tiende a aumentar.
- La presencia de altas concentraciones de sólidos disueltos en el fluido de fractura afecta directamente su estabilidad, la solubilidad de los aditivos y su

viscosidad; componentes formadores de escamas como magnesio, calcio, bario y estroncio, afectan la efectividad de los reductores de fricción; por su parte la materia orgánica puede formar bio-ensuciamiento y generar corrosión en los equipos empleados.

- La aplicación de un sistema basado en nanotecnología con nanopartículas de hierro como agente coagulante y filtración con membranas de nanofiltración presentan una alta efectividad en el tratamiento del agua de retorno. Logrando eficiencias de remoción superiores al 90% en sólidos disueltos.
- Se evaluó la aplicabilidad del tratamiento propuesto para cada uno de los casos de estudio: para las formaciones Niobrara y Eagle Ford, presentó eficiencia alcanzando los requerimientos de calidad establecidos para el reúso como agua base del fluido de fractura, mientras que en las formaciones Marcellus, Barnett y Vaca Muerta, el sistema de tratamiento no logra las mismas eficiencias de remoción, dadas las altas concentraciones de entrada de sólidos disueltos. Se sugieren concentraciones de TDS inferiores a 60.000 mg/L para aplicar el tratamiento propuesto.
- A partir de las semejanzas encontradas en las propiedades mineralógicas, petrofísicas y geoquímicas de la formación La Luna, en comparación con Eagle Ford, se puede asumir un comportamiento similar del agua de retorno del fracturamiento hidráulico de lutitas, por lo cual, se espera que el sistema de tratamiento planteado en el presente proyecto resulte aplicable al caso colombiano.

8. RECOMENDACIONES

Con el objetivo de disminuir el impacto medioambiental del fracturamiento hidráulico, se propone la disminución de la demanda de agua fresca mediante el reúso del agua de retorno en etapas posteriores del fracturamiento, la cual requiere ser tratada, se recomienda el uso de Nanotecnología en su tratamiento a partir del empleo de nanopartículas magnéticas y membranas de nanofiltración.

Se recomienda, para estudios posteriores:

- Realizar un análisis financiero de la implementación de nanopartículas magnéticas de óxido de hierro y membranas de nanofiltración en el tratamiento de agua de retorno para establecer su viabilidad económica.
- Desarrollar un proyecto de investigación sobre el uso de agua no tratada en la preparación de fluidos de fractura con el fin de determinar las condiciones de su aplicación.

BIBLIOGRAFÍA

- ACHARYA, Harish R., et al. Cost Effective Recovery of Low-TDS Frac Flowback. GE Global Research. Final Report. Junio, 2011.
- AO, Chenghong, et al. Superhydrophilic graphene oxide@electrospun cellulose nanofiber hybrid membrane for high-efficiency oil/water separation. En: Carbohydrate Polymers. Agosto,2017. Vol.175, p. 216-222.
- ANAND, Anisha. Graphene-based nanofiltration membranes for improving salt rejection, water flux and antifouling—A review. En: Desalination. Marzo, 2018. Vol.429, p. 119-133.
- ANJUM, Muzammil, et al. Remediation of wastewater using various nanomaterials. En: Arabian Journal of Chemistry. Octubre, 2016. Vol. 9
- AQEL, Ahmad, *et al.* Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. En: Arabian Journal of Chemistry. Enero 2012. Vol. 5, p. 1-23.
- ASOCIACIÓN COLOMBIANA DEL PETRÓLEO. Los Yacimientos No Convencionales y su Importancia para Colombia. Mayo,2014: Bogotá
- BASILE, Angelo; CASSANO, Alfredo y RASTOGI, Navin. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications. Cambridge: Elsevier, 2015. p. 339.
- BONAPACE, J., et al. Water Management: What We Have Learned and What We Need to Consider for Developing a Shale Play in Argentina. En: SPE Latin American and Caribbean Health, Safety, Environment and Sustainability Conference. Julio, 2015: Bogotá
- BUIJS, Hernán and PONCE, Jorge. An Engineered Approach to Hydraulically Fracture the Vaca Muerta Shale. En: SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference and Exhibition. Enero, 2018: Woodlands, Texas.
- BURNETT, D. B; PLATT, F. M, and VAVRA, C. E. Achieving Water Quality Required for Fracturing Gas Shales: Cost Effective Analytic and Treatment Technologies. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Abril,2015: Texas.

- CANDER, Harris. What Are Unconventional Resources? A Simple Definition Using Viscosity and Permeability. Search and Discovery Article 80217. Mayo, 2012.
- CAO, Guozhong. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. London: Imperial College Press, 2004. p. 391-392.
- CAO, Jiasheng and MONROE, Stephen. Environmentally Preferred Process for Efficient Boron and Hardness Removal for Produced Water Reuse. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Septiembre,2015: Houston, Texas.
- CHANG, Peter, et al. Characterization of magnetic soluble starch-functionalized carbon nanotubes and its application for the adsorption of the dyes. En: Journal of Hazardous Materials. Febrero, 2011. Vol.186, p. 2144-2150.
- CHEN, Yizhong, et al. Life cycle assessment of greenhouse gas emissions and water-energy optimization for shale gas supply chain planning based on multi-level approach: Case study in Barnett, Marcellus, Fayetteville, and Haynesville shales. En: Energy Conversion and Management. Febrero, 2017. Vol. 134, p. 382-398.
- CHITTICK, Emily A and SREBOTNJAK, Tanja. An analysis of chemicals and other constituents found in produced water from hydraulically fractured wells in California and the challenges for wastewater management. En: Journal of Environmental Management. Diciembre,2017. Vol.204, p. 502-509.
- CORRY, Ben. Designing Carbon Nanotube Membranes for Efficient Water Desalination. En: The Journal of Physical Chemistry. Febrero, 2008. Vol. 112, p. 1427-1434
- DISCHINGERA, Sarah M, et al. *Application of a lyotropic liquid crystal nanofiltration membrane for hydraulic fracturing flowback wáter: Selectivity and implications for treatment.* En: *Journal of Membrane Science.* Agosto,2017. Vol. 543, p. 319-327.

- EBERT, K, et al. Influence of inorganic fillers on the compaction behaviour of porous polymer based membranes. En: Journal of Membrane Science. Abril,2004. Vol.233, p. 71-78.
- ELMER, William G., et al. New Single Well Standalone Gas Lift Process Facilitates Barnett Shale Fracture Treatment Flowback. En: SPE Production and Operations Symposium. Abril,2009: Oklahoma
- ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States. Junio, 2013.
- ESMAEILIRAD, N. et al. Influence of inorganic ions in recycled produced water on gel-based hydraulic fracturing fluid viscosity. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. Diciembre, 2015.
- ESMAEILIRAD, N, et al. Recycling Fracturing Flowback Water for Use in Hydraulic Fracturing: Influence of Organic Matter on Stability of Carboxyl-Methyl-Cellulose-
- ESTRADA, José and BHAMIDIMARRI, Rao. A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing. En: Fuel. Octubre,2016. Vol.182, p. 292-303. Based Fracturing Fluids. En: SPE Journal. Agosto,2016. Vol. 21.
- GALVIS, H.A, et al. Regional Sequence Stratigraphy of the Upper Cretaceous La Luna Formation in the Magdalena Valley Basin, Colombia. En: Unconventional Resources Technology Conference. Agosto, 2014: Denver, Colorado.
- GAO, Wei, et al. Engineered Graphite Oxide Materials for Application in Water Purification. En: ACS Applied Materials & Interfaces. Marzo, 2013. Vol.5, p. 1821–1826.
- GREGORY, Kelvin B; VIDIC, Radisav D y DZOMBAK, David A. Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing. En: ELEMENTS. Julio, 2011. Vol. 7, p. 181–186

- GUPTA, Ishank., et al. Rock Typing in Eagle Ford, Barnett, and Woodford Formations. En: Unconventional Resources Technology Conference. Julio, 2017: Austin, Texas.
- HALLDORSON, Brent. Successful Oilfield Water Management. En: AADE National Technical Conference and Exhibition. Febrero, 2013: Oklahoma.
- HATAMIE, Amir, *et al.* *Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for Surface water treatment.* En: *Journal of Molecular Liquids.* 2016. Vol.219, p. 694-702.
- HAYES, Thomas. Sampling and Analysis of Water Streams Associated with the Development of Marcellus Shale Gas. Des Plaines: Marcellus Shale Coalition, 2009.
- HORNER, Patrick, et al. Shale Gas Water Treatment Value Chain - A Review of Technologies, including Case Studies. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Noviembre, 2011: Denver, Colorado.
- KAUSHAL, Achla; SINGH, S.K. Removal of heavy metals by nanoadsorbents: A review. *Journal of Environment and Biotechnology Research.* Enero, 2017. vol.6, p. 96-104.
- KIDDER, Mark, et al. Treatment options for reuse of frac flowback and produced water from shale. En: World Oil. Julio, 2011. p. 95-99.
- KING, George E. Hydraulic Fracturing 101: What Every Representative, Environmentalist, Regulator, Reporter, Investor, University Researcher, Neighbor and Engineer Should Know About Estimating Frac Risk and Improving Frac Performance in Unconventional Gas and Oil Wells. En: SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference. Febrero, 2012: Woodlands, Texas.
- KO, Saebom, *et al.* *Oil Droplet Removal from Produced Water Using Nanoparticles and Their Magnetic Separation.* En: *SPE Annual Technical Conference and Exhibition.* Septiembre, 2016: Dubai
- KONDASH, Andrew and VENGOSH, Avner. *Water Footprint of Hydraulic Fracturing.* En: *Environmental Science & Technology.* Septiembre, 2015. Vol. 49, p. 276–280.

- KONG, Fan-xin., et al. Application of coagulation-UF hybrid process for shale gas fracturing flowback water recycling: Performance and fouling analysis. En: Journal of Membrane Science. Febrero, 2017. Vol.524, p. 460-469.
- KONG, F-x, et al. Desalination and fouling of NF/low pressure RO membrane for shale gas fracturing flowback water treatment, En: Separation and Purification Technology. Abril, 2018. Vol. 195, p. 216-223.
- LI, Leiming, et al. How Extremely High-TDS Produced Water Compositions Affect Selection of Fracturing Fluid Additives. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Abril, 2015: The Woodlands, Texas.
- LU, Chungsyng; CHIU, Huantsung y BAI, Hsunling. Comparisons of Adsorbent Cost for the Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution by Carbon Nanotubes and Activated Carbon. En: Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Abril, 2007. Vol.7, p. 1647-1652.
- MA, Guanyu; GEZA, Mengistu y XU, Pei. Review of Flowback and Produced Water Management, Treatment and Beneficial Use for Major Shale Gas Development Basins. En: Shale Energy Engineering. 2014, p. 53-62
- MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución 631 DE 2015. Marzo, 2015.
- MISHRA, Ajay Kumar. Nanomaterials for Water Remediation: Carbon-Based Materials. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology, 2016. p. 212-214.
- MO, Yinghui, et al. Chemical cleaning of nanofiltration membrane filtrating the effluent from a membrane biorreactor. En: Separation and Purification Technology. Noviembre 2010. Vol. 75, p. 407-414.
- MOLINARI, R; CARUSOL, A y PALMISANO, L. Comprehensive Membrane Science and Engineering. Palermo:Elsevier Science, 2010. p. 168-170.
- ANJUM, Muzammil, et al. Remediation of wastewater using various nanomaterials. En: Arabian Journal of Chemistry. Octubre, 2016. Vol. 9
- MONTGOMERY, Carl. Fracturing Fluids. International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing. Mayo, 2013: Brisbane, Australia

- RILEY, Stephanie M, et al. Hybrid membrane bio-systems for sustainable treatment of oil and gas produced water and fracturing flowback water. En: Separation and Purification Technology. Julio, 2016. Vol.171, p. 297–311.
- ROSENBLUM, James, et al. Temporal characterization of flowback and produced water quality from a hydraulically fractured oil and gas well. En: Science of the Total Environment. Octubre, 2017. Vol. 596, p. 369-377.
- SALEH, Tawfik Abdo; GUPTA, Vinod Kumar. Nanomaterial and Polymer Membranes: Synthesis, Characterization, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2016.
- SARKAR, Binoy. Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review. En: Science of the Total Environment. Enero, 2018. vol. 612, p. 561-581.
- STANTON, Brian, et al. Ultrathin, Multilayered Polyelectrolyte Films as Nanofiltration Membranes. En: Langmuir. Mayo, 2003. vol.19, p. 7038-7042.
- SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS. Key Shale Gas Water Management Strategies: An Economic Assessment Tool. En: SPE/APPEA International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Septiembre,2012: Perth, Australia,
- TROMBETTA, Juan Carlos. El agua en la explotación de yacimientos no convencionales. En: Petrotecnia. Agosto, 2012, p. 52-64.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Analysis of Hydraulic Fracturing Fluid Data from the FracFocus Chemical Disclosure Registry 1.0. Marzo, 2015.
- XIAOLEI QU, Qilin Li; ALVAREZ, Pedro JJ. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. En: Water Research. Agosto, 2013. Vol.47, p. 3931-3946.
- ZARRABI, Hamed, et al. Improvement in desalination performance of thin film nanocomposite nanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube. En: Desalination. Septiembre, 2016. vol. 314, p. 83-90.

- ZHANG, Yannan, et al. Accounting for remaining injected fracturing fluid in Shale gas Wells. En: Unconventional Resources Technology Conference. Agosto, 2014: Denver, Colorado.

ANEXOS

ANEXO A. Eficiencias de remoción: Tratamiento agua de retorno casos de estudios

Las eficiencias de remoción obtenidas para el tratamiento del agua de retorno de cada formación en estudio se presentan a continuación:

Tabla 31. Eficiencias de remoción Formación Niobrara

	EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%)					
	NPM	UF	NF 150 psi	NF 200 psi	NF 250 psi	NF 300 psi
Aceite y grasa	98%	3,1%	80,5%	88,0%	88,5%	91,1%
Bario	-	22%	99,2%	98,7%	99,3%	99,6%
Bromuro	-	15%	76,2%	75,8%	75,7%	89,4%
Calcio	-	35%	99,1%	99,0%	99,4%	99,6%
Cloruro	-	2%	82,0%	90,3%	90,8%	93,8%
COD	58%	2%	70,6%	81,7%	85,7%	91,7%
Dureza	8,3%	32%	99,1%	99,0%	99,4%	99,8%
Estroncio	-	21%	99,3%	99,1%	99,5%	99,7%
Hierro	93,7%	-	88%	88%	88%	88%
Magnesio	-	7%	97,0%	99,1%	99,4%	99,7%
Manganeso	12,4%	-	86%	86%	86%	86%
Potasio	-	12%	57,0%	74,4%	79,7%	89,0%
Sodio	-	7%	82,5%	85,4%	88,4%	93,1%
Sulfato	-	19%	98,4%	94,1%	81,6%	93,1%
TDS	-	4%	65,0%	84,9%	88,2%	93,0%
TSS	-	95%	95%	95%	95%	95%
Turbidez	95%	88%	40,0%	46,3%	89,8%	98,8%

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

Tabla 32. Eficiencias de remoción Formación Eagle Ford

	EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%)				
	NPM	UF	NF 200psi	NF 250 psi	NF 300 psi
Bario	-	22%	98,7%	99,3%	99,6%
Calcio	-	32%	96,7%	98,1%	99,1%
Cloro	-	1%	69,1%	80,7%	90,9%
Dureza	8%	33%	98,8%	99,3%	99,7%
Estroncio	-	21%	97,4%	97,6%	98,6%
Hierro	93,7%	-	88%	88%	88%
Magnesio	-	4%	98,1%	98,7%	99,2%
Manganeso	12,4%	-	86%	86%	86%
Potasio	-	9%	78,4%	83,1%	90,1%
Sodio	-	13%	61,2%	76,2%	89,1%
Sulfato	-	5%	74,9%	96,1%	99,5%
TDS	-	5%	64,7%	78,3%	90,1%
TSS	-	95%	95%	95%	95%
Turbidez (NTU)	95%	99%	46,3%	71,9%	78,0%

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

Tabla 33. Eficiencias de remoción Formación Barnett

	EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%)				
	NPM	Ef UF	NF 200 psi	NF 250 psi	NF 300 psi
Aceite y grasa	98%	7,1%	76,2%	78,2%	83,6%
Bario	-	26%	98,7%	99,1%	99,6%
Boro	-	15%	0%	0%	13,9%
Bromo	-	-	0%	0%	66,7%
Calcio	-	-	84,9%	91,2%	96,0%
Cloro	-	-	19,9%	38,2%	78,8%
COD	58%	8%	83,4%	86,2%	98,9%
DOC	-	9%	88,1%	88,6%	91,2%
Dureza	8,3%	-	85,2%	94,1%	90,9%
Estroncio	-	-	84,0%	82,8%	89,9%
Hierro	93,7%	-	88%	88%	88%
Magnesio	-	-	89,7%	92,8%	95%
Manganeso	12,4%	-	86%	86%	86%
Potasio	-	-	93,8%	96,1%	94,4%
Sodio	-	-	20,8%	35%	75,4%
Sulfato	-	-	80,8%	40,1%	78,0%
TDS	-	-	0,00%	33,93%	76,93%
TOC	-	-	88,1%	88,6%	91,2%
TSS	-	95%	95%	95%	95%
Turbidez	95%	95%	0%	0%	0%

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

Tabla 34. Eficiencias de remoción Formación Vaca Muerta

	EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%)				
	NPM	Ef UF	NF 200 psi	NF 250 psi	NF 300 psi
Aluminio	-	-	-	-	-
Bario	-	-	-	-	-
Boro	-	15,89%	1,44%	1,44%	17,87%
Calcio	-	-	60,43%	76,94%	89,82%
Cloruro	-	-	-	11,35%	35,57%
Estroncio	-	-	57,53%	53,64%	72,78%
Hierro	93,70%	-	88%	88%	88%
Magnesio	-	-	61,69%	72,99%	80,85%
Potasio	-	-	-	-	-
Sodio	-	-	-	30,92%	74,08%
Sulfato	-	-	28,17%	48,23%	28,31%
TDS	-	-	-	-	68,54%
TSS	-	95%	95%	95%	95%

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración

Tabla 35. Eficiencias de remoción Formación Marcellus

	EFICIENCIA DE REMOCIÓN (%)				
	NPM	Ef UF	NF 200 psi	NF 250 psi	NF 300 psi
Aceite y grasa	98%	9,4%	88,7%	89,1%	91,6%
Bario	-	-	-	-	-
Boro	-	-	-	-	-
Bromo	-	-	-	-	39,6%
Calcio	-	-	47,5%	69,4%	86,5%
Cloruro	-	-	-	20,5%	73,7%
COD	58%	-	75,5%	84,0%	85,6%
DOC	-	8%	98,3%	97,6%	97,8%
Dureza	8,3%	-	76,4%	85,6%	85,2%
Estroncio	-	-	11,8%	19,6%	48,2%
Fósforo	-	2%	96,0%	83,3%	95,9%
Hierro	93,7%	-	88%	88%	88%
Magnesio	-	-	76,2%	83,2%	88%
Manganeso	12,4%	-	86%	86%	86%
Potasio	-	-	-	-	-
Sodio	-	-	-	8%	66,4%
Sulfato	-	-	86,7%	58,5%	84,7%
TDS	-	-	-	-	64,89%
TOC	-	8%	98,3%	97,6%	97,8%
TSS	-	-	95%	95%	95%
Turbidez	95%	95%	0%	0%	0%

NPM: Nanopartículas Magnéticas

UF: Ultrafiltración

NF: Nanofiltración