

QUÍMICA APLICADA AL CONTROL DE CALIDAD DE FLUIDOS: ÉXITO DEL FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

Fabián A. Carrascal*¹, Zarith del Pilar Pachón Contreras ²

* A quien debe dirigirse la correspondencia.

RESUMEN

El fracturamiento hidráulico es una de las técnicas de estimulación más utilizada para incrementar la producción de los pozos. La operación depende, en gran medida, de la calidad del fluido de fractura. Los fluidos de fractura son variados y sus propiedades reológicas son producto de las reacciones químicas de los aditivos químicos que lo componen.

El control de calidad de los fluidos es una herramienta importante que debe ser imprescindible en las operaciones de fracturamiento hidráulico para garantizar la calidad de los fluidos y el éxito de la operación. Conocer el comportamiento químico de los fluidos de fractura y los parámetros que lo afectan son factores críticos del control de calidad para la toma de decisiones operacionales en campo que conduzcan a la utilización de fluidos adecuados. Este trabajo presenta la descripción del comportamiento químico de los fluidos de fractura base agua y los principales parámetros físico-químicos de control de calidad que pueden afectar su estabilidad reológica. Además, expone parámetros adicionales del control de fluidos necesarios para el éxito del fracturamiento hidráulico.

Palabras clave: Fluido de fractura, Polímeros, Entrecruzadores, Rompedores, Reología, Calidad del agua.

CHEMISTRY APPLIED TO QUALITY CONTROL OF FLUIDS: A SUCCESSFUL HYDRAULIC FRACTURING

ABSTRACT

Hydraulic fracturing is one of the most widely stimulation techniques used for increasing well production. The operation depends on the quality of the fracturing fluid. The fracturing fluids are varied and their rheological properties are the result of chemical reactions of chemical additives in the fluid.

Quality control of fluids is an important tool that should be essential in fracking operations to ensure the quality of the fluids and the success of the operation. Knowing the chemical behavior of fracturing fluids and the parameters affecting it is critical in the quality control for operational decision making in field leading to the use of appropriate fluids.

This paper presents the description of the chemical behavior of water-based fracturing fluids and the main physics and chemicals parameters of quality control that can affect their rheological stability. Furthermore, exposes additional fluid control parameters necessary for the success of hydraulic fracturing.

Keywords: Fracturing fluid, Polymer, Crosslinkers, Breakers, Reology, Water quality

1. Magíster en Química. Universidad Industrial de Santander, UIS. Bucaramanga. Colombia. E-mail: fabian.carrascal@correo.uis.edu.co

2. Magíster en Química. Instituto Colombiano del Petróleo, ICP-ECOPETROL S.A. Piedecuesta. Colombia. E-mail: zarith.pachon@ecopetrol.com.co

INTRODUCCIÓN

El fracturamiento hidráulico es una técnica ampliamente usada para incrementar la producción de hidrocarburos. Además, puede ser usada en diferentes aplicaciones que no están relacionadas con la producción de petróleo o gas; como por ejemplo en la construcción de túneles, en la producción geotérmica, remediación de aguas subterráneas y minería, entre otros [1].

El fracturamiento hidráulico puede describirse en tres pasos: creación de la fractura mediante la inyección, a alta presión, de un fluido de fractura; inyección de material de soporte para mantener la fractura abierta y, finalmente, retorno a superficie del fluido de fractura.

Las cualidades reológicas del fluido de fractura y su desempeño durante la operación determinan, en gran medida, el éxito del fracturamiento hidráulico [2]. La calidad del fluido de fractura puede ser optimizada mediante procedimientos de control de calidad [3]. Estos procedimientos pueden incluir diferentes pruebas físico-químicas de los aditivos, el agua y el fluido de fractura.

Este trabajo presenta un análisis de los parámetros críticos del control de calidad de los fluidos de fractura en campo; los cuales, para asegurar el éxito de la operación, deben ser considerados antes, durante y después del fracturamiento hidráulico.

QUÍMICA DE LOS FLUIDOS DE FRACTURA

Actualmente existe gran diversidad de fluidos de fractura, como por ejemplo fluidos base agua, base aceite, energizados, multifásicos o ácidos [4]. Siendo más utilizados los basados en agua debido a su bajo costo, alta disponibilidad y porque representan mayor seguridad operacional [2, 5].

Los fluidos de fractura base agua son mezclas complejas de diferentes aditivos químicos, entre los que se deben incluir bactericidas, estabilizadores de arcillas para evitar disminuciones de la conductividad de formaciones sensibles al agua, soluciones buffer para ajustar el pH del fluido, surfactantes para disminuir la tensión superficial y promover la limpieza de la fractura, polímeros para proporcionar viscosidad al fluido, entrecruzadores del polímero para incrementar la viscosidad del fluido, y agentes químicos oxidantes o enzimas, comúnmente denominados “rompedores”,

para disminuir la viscosidad del fluido de fractura y facilitar su remoción de la fractura [5, 6, 7, 8, 9].

Soluciones salinas entre el 1 y 3% son comúnmente usadas como estabilizadores de arcillas, siendo las de cloruro de potasio -KCl- las más usadas debido a que el catión potasio K^+ estabiliza las arcillas mejor que los iones de otras sales, como las de cloruro de sodio -NaCl- o cloruro de amonio - NH_4Cl -, y las protege contra la invasión del agua, previniendo el hinchamiento de las arcillas [10, 11]. Para tratamientos de larga duración se suelen emplear polímeros orgánicos conteniendo grupos de aminas cuaternarias en su unidad repetitiva. Evitar el daño en la formación adyacente a la zona fracturada es crítico porque determinaría el caudal inicial de producción [12].

La goma guar y sus derivados han sido los polímeros más usados como agentes viscosificadores [5, 10, 11, 13]. La goma guar es un polisacárido de origen natural compuesto por una cadena principal de manopiranosas, unidas mediante enlaces β -(1→4), parcialmente sustituida por una unidad de galactosa mediante enlaces α -(1→6). La relación de manosa-galactosa puede ser de 1,5:2 [14]. (ver Figura 1).

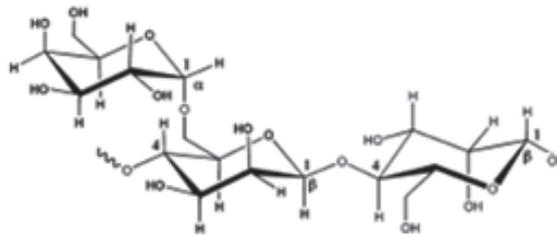


Figura 1. Estructura química de la goma guar
Fuente: Harris and Sabhapondit, 2009 [14].

A medida que la temperatura se incrementa, la viscosidad de las soluciones de goma guar y sus derivados disminuye. La concentración polimérica podría ser incrementada para evitar la pérdida de viscosidad debido al incremento de la temperatura; sin embargo, esta solución es costosa.

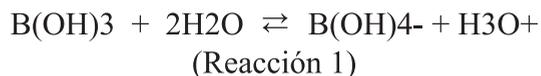
Agentes entrecruzadores del polímero son usados para incrementar el peso molecular del polímero y de esta forma incrementar la viscosidad de la solución. Diferentes iones de metales han sido usados para entrecruzar los polímeros solubles en agua [16]. Los tipos borato, titanio (IV) y zirconio (IV) son los más usados [11]. También podrían ser usados los iones de aluminio (III) y antimonio (V) [7, 8, 9].

Los fluidos de goma guar entrecruzados con borato son los usados más comúnmente [11, 12]. debido a su bajo costo, porque proveen mayor viscosidad que cualquier otro fluido reticulado de goma guar y porque pueden ser usados en un amplio rango de temperaturas [15, 18].

Independientemente de la forma en que el boro es agregado, las diferentes especies se hidrolizan en agua para producir el ácido bórico, $B(OH)_3$.

El ácido bórico es un ácido de Lewis el cual no se ioniza para formar iones H^+ , es atacado por el grupo hidróxido

del agua, OH^- , para formar el ion monoborato $B(OH)_4^-$ como se muestra en la reacción 1.



El ion monoborato es la especie que reacciona con el polímero y lo entrecruza (ver Figura 2). Este interactúa con los cis- hidroxilos de los galactomanos de la goma guar para proveer entrecruzamiento inter- o intramolecular, o ambos [18, 19].

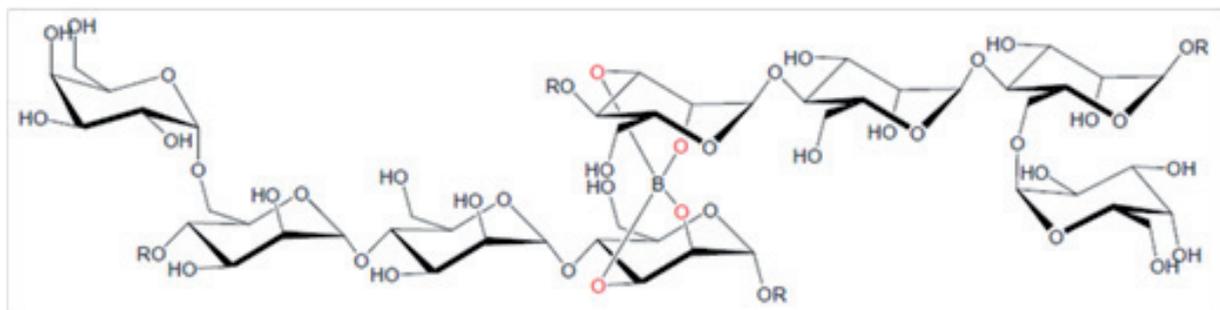


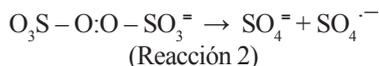
Figura 2. Entrecruzamiento entre el ión monoborato y moléculas de goma guar

Fuente: Hong Sun and QI Qu. 2011 [18]

Finalizada la operación de fracturamiento hidráulico los rompedores atacan la red polimérica produciendo la pérdida de viscosidad del fluido de fractura.

Los rompedores pueden ser agentes oxidantes o enzimas. Los rompedores oxidantes más usados son los del tipo persulfato, tales como el persulfato de amonio, sodio o potasio; siendo más utilizado el de amonio debido a su alta solubilidad en agua [11, 20].

El persulfato se descompone térmicamente generando radicales libres que pueden reaccionar con el polímero produciendo su degradación (ver Reacción 2).



Esta reacción es limitada porque el persulfato, como cualquier rompedor oxidante, reacciona de modo estequiométrico, es decir, sin capacidad de regenerarse [19].

Las enzimas, por otra parte, tienen la capacidad de regenerar su actividad catalítica, degradando continuamente el polímero. Las enzimas son altamente específicas, actúan catalizando la hidrólisis de los enlaces acetales β -(1→4) y/o α -(1→6) de las unidades monoméricas de la goma guar o sus derivados. No obstante, su estabilidad puede ser afectada por la temperatura, el pH o el entorno químico [21].

CONTROL DE CALIDAD DE FLUIDOS EN CAMPO

En algunas ocasiones, se considera que el control de calidad de fluidos es labor única de la compañía de servicios. Sin embargo, para garantizar el éxito de la operación se requiere que el control de calidad de fluidos sea realizado por la empresa de servicios y por la empresa operadora [3].

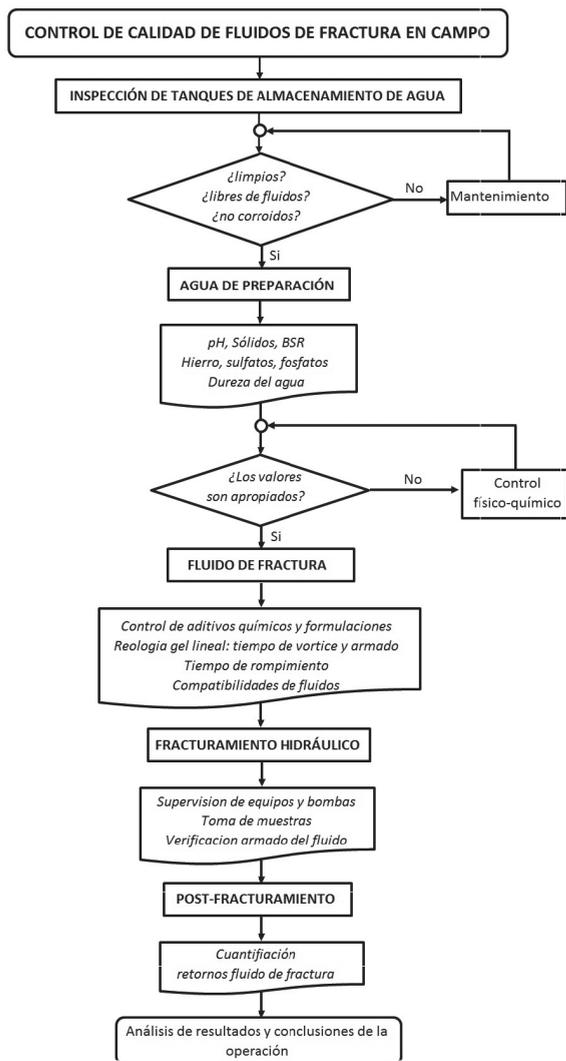


Figura 3. Descripción procedimiento del Control de calidad de fluidos de fractura en campo
Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

En la figura 3 se muestra el procedimiento general de control de calidad de fluidos de fractura en campo. Todos los procedimientos de calidad deberán ser verificados en la etapa preparatoria del fracturamiento hidráulico para confirmar las propiedades físicas, químicas o específicas de las sustancias que puedan ser verificadas en campo. Conocer la composición del fluido y sus características es importante para tomar decisiones operacionales en campo [12].

El control de calidad de fluidos, como parte vital de las operaciones de fracturamiento, debe iniciar con suficiente antelación al trabajo, desde el diseño del fluido de fractura [22].

INSPECCIÓN DE TANQUES DE ALMACENAMIENTO DE AGUA

El control de calidad de los fluidos en campo inicia cuando los tanques de almacenamiento de agua llegan a la locación [23]. Tanques en mal estado, como el mostrado en la Figura 4, son propensos a la corrosión, aumentando la concentración de hierro en solución.



Figura 4. Tanques de almacenamiento de agua
Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

La presencia de cualquier fluido o sólido al interior de los tanques (ver Figura 5), como residuos de trabajos previos, agua contaminada, crudo, residuos de lodo de perforación o aditivos químicos, pueden afectar el proceso de entrecruzamiento del polímero, afectando la estabilidad reológica del fluido de fractura [4, 24].



Figura 5. Tanques de almacenamiento de agua contaminado con fluido de fractura de trabajos previos
Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

Los polímeros de los fluidos de fractura base agua son nutrientes para diferentes tipos de bacterias que degradan el polímero. Si no se realizan limpiezas adecuadas de los tanques las bacterias pueden proliferar [23, 24] afectando las propiedades reológicas del fluido de fractura.

AGUA DE PREPARACIÓN

Las cualidades del agua son importantes porque la viscosidad del fluido de fractura puede verse afectada por la composición del agua [23]. El agua de preparación debe satisfacer parámetros fisicoquímicos de control como pH, bajas concentraciones de hierro, de agentes reductores y fosfatos, poblaciones de bacterias bajas o nulas y mínima cantidad de sólidos en suspensión, entre otros [24].

El pH del agua debe ser entre 6 y 8. Agua con pH menores que 6 produce hidratación del polímero muy rápida y puede generar aglomeraciones del polímero. Cuando el pH del agua es mayor que 8 la hidratación del polímero puede ser deficiente [3, 12, 23].

La temperatura del agua puede afectar las velocidades de hidratación del polímero [24], se recomienda utilizar agua entre 20 y 30 °C.

El hierro en solución (Fe^{+2}) debe ser menor de 10 ppm. El hierro cataliza la descomposición de los rompedores oxidantes, acelerando la producción de radicales libres y la degradación del fluido de fractura. La pronta descomposición de los rompedores, al reaccionar con el hierro en solución, puede incrementar los daños por polímero en la fractura, ya que su disponibilidad para reaccionar y degradar el polímero disminuye.

El contenido de fosfatos, hierro en solución y cualquier agente reductor debe ser menor de 10 ppm ya que pueden reaccionar con los entrecruzadores y alterar su estado de valencia, afectando la estabilidad reológica del fluido de fractura [3, 24].

La concentración de sulfatos en solución debe ser mínima o nula. La mezcla de agua con sulfatos en solución, comúnmente encontrados en agua dulce, con agua de formación que contiene altas concentraciones de iones bario, calcio y/o estroncio puede producir la precipitación de sales de sulfatos de esos cationes, produciendo daños en la formación [25, 26].

Además, la presencia de sulfatos en solución puede ser fuente de desarrollo de bacterias sulfato reductoras, las cuales tienen la capacidad de utilizar el sulfato como aceptor terminal de electrones dentro de su metabolismo respiratorio, produciendo el peligroso ácido sulfhídrico (H_2S). Estas bacterias tienen la capacidad de sobrevivir a altas temperaturas y al ser inyectadas al yacimiento pueden proliferar causando daño a la formación por bloqueo del sistema poroso y agriamiento.

Agua que contengan ácido sulfhídrico no se deben utilizar, especialmente si los tanques son fuente importante de hierro. La mezcla de los iones de hierro disueltos y sulfuro produciría sulfuro de hierro, aumentando los sólidos suspendidos en el agua, los cuales pueden deteriorar la calidad del fluido de fractura y generar daño en la permeabilidad de la formación por bloqueo del sistema poroso [26].

La dureza del agua puede afectar la estabilidad reológica del fluido. Concentraciones de bicarbonato mayores de 300 ppm pueden retrasar el entrecruzamiento de algunos fluidos. Para solucionar inconvenientes de este tipo es posible usar el ácido clorhídrico para ajustar el pH del agua de preparación y disminuir la concentración de este ion [3].

Cuando el equilibrio entre carbonatos, bicarbonatos y dióxido de carbono es alterado en el yacimiento, debido a la inyección de agua con altas concentraciones de estos iones, y sumado a los cambios de presión y temperatura que pueden presentarse, puede promoverse la formación de precipitados de carbonato de calcio que causan bloqueos del sistema poroso [25].

Las poblaciones de bacterias en el agua pueden producir enzimas capaces de degradar el polímero, produciendo fluidos de muy baja viscosidad [21, 23, 24]. Para evitar la proliferación de bacterias se recomienda el uso de bactericidas [3]. Productos como el glutaraldehído, clorofenatos, aminos cuaternarios o isotiazolina pueden ser usados para controlar las poblaciones de bacterias [12].

Los sólidos suspendidos en el agua de preparación deben ser menores a 1 mg/L para evitar que generen daños a la formación por taponamiento y deterioren la producción del pozo [12, 27]. El uso de unidades de filtración es recomendado para tratar el agua una vez recibida en la locación y disminuir la cantidad de sólidos suspendidos [3, 23, 27].

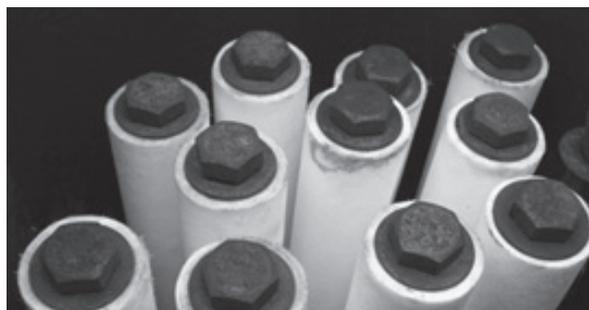


Figura 6. Cartuchos de filtración instalados
Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

La Figura 6 muestra el interior de una unidad de filtración con los cartuchos de filtración instalados. Es necesario asegurar el buen estado de los cartuchos para garantizar que el proceso de filtración del agua sea eficiente.

FLUIDO DE FRACTURA

El control de calidad del fluido de fractura requiere una serie de pasos sistemáticos antes y durante la operación de fracturamiento hidráulico. Entre ellos se incluye el control de los aditivos químicos, la reología del fluido de fractura, y el tiempo de rompimiento en función de la calidad de los rompedores.

CONTROL DE ADITIVOS QUÍMICOS Y FORMULACIONES

Como se observa en la Figura 7, los aditivos en campo son organizados en grandes cantidades. Realizar un inventario adecuado de cada uno de los aditivos disponibles es necesario para asegurar su disponibilidad en la operación.



Figura 7. Aditivos químicos del fluido de fractura en campo
Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

Muestras de los diferentes aditivos del fluido de fractura disponibles en la locación deben ser caracterizadas y conservadas como muestras testigo. Aspectos como el estado físico, pH, temperatura, el espectro de absorción infrarrojo, entre otros, pueden ser utilizados para el control de calidad de los aditivos y verificar que correspondan a los usados en la etapa de diseño y evaluación en laboratorio.

Asegurar la adición de las concentraciones adecuadas de cada uno de los aditivos es fundamental para garantizar un óptimo fluido de fractura y evitar la generación de cualquier tipo de daños a la formación o fallas en la operación.

REOLOGÍA GEL LINEAL

Para garantizar el éxito de la operación, el fluido de fractura debe ser evaluado antes de la operación con muestras de agua de cada uno de los tanques disponibles en la locación [3, 23]. Los resultados obtenidos son necesarios para realizar los ajustes necesarios en la formulación del fluido de fractura [24].

La medición de la viscosidad del fluido lineal, basado en la norma API RP 13M [28], como parámetro de calidad, no debe variar en más de un 10% respecto al parámetro de referencia o al valor determinado en laboratorio durante la etapa de diseño y evaluación del fluido de fractura. Si los resultados no son satisfactorios se debería verificar la calidad del agua, de los aditivos, posibles fuentes de contaminación o fallas humanas, hasta obtener valores de viscosidad adecuados.

Con el fluido lineal verificado, el siguiente paso es evaluar el desempeño del entrecruzador. En este punto, el pH del fluido lineal debe ser controlado ya que cada entrecruzador actúa en rangos de pH definidos [24].

La preparación del fluido de fractura debe realizarse en un mezclador con agitación a una velocidad aproximada de 2200 rpm. Desde el momento en que se agrega el último aditivo, se mide el tiempo que transcurre hasta que se cierra el vórtice del fluido, posteriormente se detiene la agitación. Este tiempo se puede denominar como “tiempo de vórtice”. Posteriormente, el fluido debe trasvasarse de un vaso a otro hasta obtener un fluido con apariencia de masa sólida (ver Figura 8), estable y uniforme. En este momento se hace registro del tiempo total transcurrido como “tiempo de armado”, y corresponde al tiempo necesario para obtener el fluido de fractura entrecruzado [8].



Figura 8. Fluido de fractura entrecruzado
Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

El tiempo de armado puede variar desde unos pocos segundos para un entrecruzador tipo borato, hasta varios minutos para un entrecruzador retardado de sistema órgano-metálico [24].

El tiempo de armado es un parámetro crítico de control de calidad del fluido de fractura. Determina el tiempo de desplazamiento en tubería del fluido que tarda en entrecruzarse e incrementar la viscosidad. Si el fluido se entrecruza muy pronto la fricción del fluido con la tubería se incrementa, demandando mayor potencia de bombeo en superficie. De modo contrario, si el fluido de fractura tarda demasiado tiempo en entrecruzarse se corre el riesgo que el fluido alcance la formación sin desarrollar la viscosidad necesaria para crear la fractura. Sin embargo, el tiempo de armado es un valor aproximado ya que no considera los efectos de cizallamiento y de calentamiento progresivo que experimenta el fluido de fractura al desplazarse por la tubería y al entrar en la formación.

TIEMPO DE ROMPIMIENTO

Conocer el tiempo a partir del cual puede iniciarse la limpieza de la fractura es un factor importante para la producción del pozo. Este tiempo se determina introduciendo el fluido de fractura armado, incluyendo los rompedores, en un recipiente de vidrio cerrado. Se calienta a la temperatura de la formación y se verifica constantemente hasta que el fluido disminuya totalmente su viscosidad. Este fluido de baja viscosidad se conoce como fluido de fractura roto (ver Figura 9) y el tiempo transcurrido para que disminuya totalmente su viscosidad se denomina “tiempo de rompimiento”.



Figura 9. Fluido de fractura roto
Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

Los rompedores, como todos los productos químicos, tienden con el tiempo y con el modo de almacenaje a disminuir su actividad química. Los parámetros físico-químicos de control de calidad de aditivos son insuficientes para evaluar la capacidad de los rompedores para degradar el polímero. La aplicación del método basado en el ácido dinitrosalicílico – DNS- es una forma directa y sencilla para evaluar la actividad química de los rompedores [29]. Esta medición se realiza utilizando gel lineal y los rompedores a evaluar a la temperatura de la formación.

COMPATIBILIDAD DE FLUIDOS

Los fluidos inyectados al pozo, como el fluido de fractura, pueden reaccionar o interactuar con los fluidos al interior de la formación, como el agua de formación y el crudo, produciendo emulsiones estables o precipitados que pueden producir bloqueos del sistema poroso, deteriorando la productividad del pozo [12, 26].

La evaluación de compatibilidades de fluidos, como parámetro de calidad, se realiza con base en la norma API RP 42 [30] entre el fluido de fractura roto y agua de formación o salmuera sintética equivalente y crudo del pozo.

FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

La dosificación y mezcla de los aditivos químicos del fluido de fractura, durante la operación de fracturamiento hidráulico, actualmente es controlada electrónicamente. Sin embargo, durante la operación se debe verificar que todos los aditivos químicos se dosifiquen en las concentraciones respectivas; ya que los dispositivos electrónicos también pueden fallar.

Muestras periódicas del fluido de fractura, durante todas las etapas del fracturamiento, deben ser tomadas para verificar que el fluido este armando correctamente [22] y que se esté dosificando la cantidad de material de soporte adecuada a las diferentes etapas de la operación (ver Figura 10).

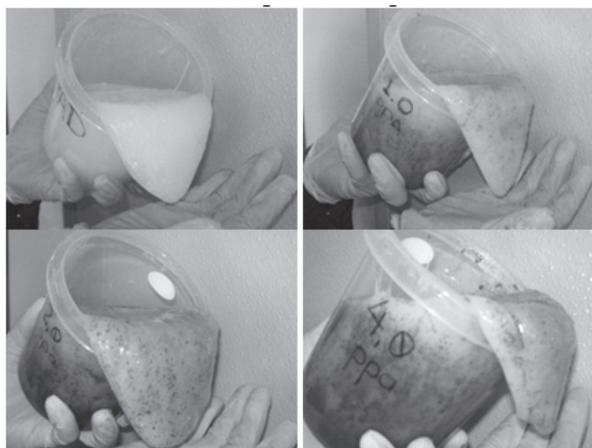


Figura 10. Muestras de fluido de fractura durante diferentes etapas de la operación

Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

Muestras de control deben ser conservadas para verificar en condiciones estáticas el tiempo de rompimiento del fluido de fractura a la temperatura del yacimiento.

Durante toda la operación se debe realizar inspección visual de las bombas de fractura, la unidad de mezclado y las tuberías en superficie ya que las altas presiones de bombeo pueden originar fallas en el sistema. Las Figuras 11 y 12 muestran fugas presentadas durante operaciones de fracturamiento en unidades de mezclado de aditivos.

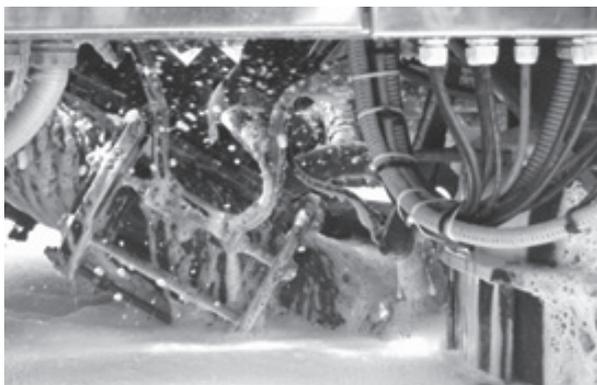


Figura 11. Pérdida de presión por fuga en la base del mezclador

Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

Las fallas en las facilidades pueden provocar caídas de presión de bombeo, mezclado no proporcionado de los aditivos químicos o derrames de aditivos químicos peligrosos para el medio ambiente y para los seres humanos.

Finalmente, se debe realizar inspección visual de los volúmenes de los tanques, se debe registrar el volumen

de fluido de fractura inyectado durante la operación así como de los diferentes aditivos que al ser comparados con los registros electrónicos permite afinar el inventario y realizar las respectivas acciones de mejora.



Figura 12. Derrame de aditivos en la unidad de mezclado

Fuente: Carrascal F. y Pachón Z. [29].

POST-FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO

La última etapa del control de calidad de fluidos es el seguimiento de la limpieza de la fractura. Se realiza mediante cuantificación de los volúmenes retornados del fluido de fractura y las cantidades de polímero recuperado. La cuantificación de polímero es posible realizarla aplicando el método del DNS [29] y mediante un balance de masa determinar la eficiencia de la limpieza de la fractura.

Para realizar un seguimiento adecuado al desempeño de la fractura es primordial un informe final describiendo todos los hallazgos y acciones de mejora, como por ejemplo números de lote y cantidad de aditivos químicos utilizados, tipos y cantidades de fluidos bombeados y composición fisicoquímica del agua, entre otros.

CONCLUSIONES

La comprensión química de los parámetros que pueden afectar la calidad del fluido de fractura es determinante para la pronta y adecuada toma de decisiones operacionales en campo, que de otro modo podrían inducir a grandes pérdidas económicas.

El conocimiento químico del fluido de fractura así como de las posibles interacciones químicas con otros componentes es clave para el mejoramiento continuo de los fluidos de fractura y de la operación de fracturamiento hidráulico.

REFERENCIAS

1. ADAMS, Joel and ROWE, Clem. "Differentiating Applications of Hydraulic Fracturing". International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic fracturing. An ISRM specialized Conference, Bunger, McLennan, and Jeffrey editors. Australia, May 2013.
2. XIONG Hongjie, DAVIDSON, Brian, SAUNDER, Bryan, and HOLDITCH, Steve A. "A Comprehensive Approach to Select Fracturing Fluids and Additives for Fracture Treatments". Paper SPE 36603, prepared for presentation at the 1996 SPE Annual Technical Conference and exhibition held in Denver, Colorado, USA, 1996.
3. Van GITENBEEK, Klaas PAVLYUCHENKO Valentina, RUDNISTKY Andrey, and PONGRATZ Reinhard. "Stringent Quality Control and Quality Assurance Process: Key to successful Fracturing Treatments in Western Siberia". Paper SPE 100772, presented at the 2006 SPE Russia Oil and Gas Technical conference and Exhibition held in Moscow, Russia, 2006.
4. RYLANCE, M. and GIFFIN, W. J. "Operational QA/QC: What You See is Not Necessarily What You Get". IPTC 14184, paper prepared for presentation at the International Petroleum technology Conference held in Bangkok, Thailand, 2012.
5. MONTGOMERY, Carl. "Fracturing Fluids". International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic fracturing. An ISRM specialized Conference, Bunger, McLennan, and Jeffrey editors, Australia, May 2013.
6. GIDLEY, John L., HOLDITCH, Stephen A., NIERODE, Dale E., and VEATCH, W. Ralph. "Recent Advances in Hidraulic Fracturing". 1990. Society of Petroleum Engineers. ISBN: 978-1-55563-020.
7. ELY, John W. "Stimulation Engineering Handbook". PennWell Publishing Company. 1994. ISBN 087814417.
8. ECONOMIDES, M. J, and NOLTE, K. G. "Reservoir stimulation" Third edition John Wiley and Sons LTD. 2000. ISBN 0-47149-192-6.
9. ECONOMIDES, M. J. and MARTIN T. "Modern Fracturing- Enhancing Natural Gas Production". ET Publishing, BJ Services Company, 2007. ISBN 978-1-60461-688-0.
10. HARRIS, Phillip C. "Fracturing-Fluid Additives". Paper SPE 17112, A softbound anthology, SPE Distinguished Author Series. Journal of Petroleum Technology, 1988, 1277- 1279.
11. MONTGOMERY, Carl. "Fracturing Fluids Components". International Conference for Effective and Sustainable Hydraulic fracturing. An ISRM specialized Conference, Bunger, McLennan, and Jeffrey editors, Australia, May 2013.
12. LEJUN, Liao, et al. "Exploitation and Application of the Ionic Equilibrium Fracturing Fluid". Paper IPTC 16928, prepared for the presentation at the International Petroleum technology conference held in Beijing, China, 2013.
13. WIENTJES, R., DUTS, M., JONGSCHAAO, R., and MELLEMA J. "Linear Rheology of Guar Gum Solutions". Macromolecules, 2000, 33, 9594-9605.
14. HARRIS, P. C. and SABHAPONDIT, A. "Chemistry Applied to Fracture Stimulation of Petroleum wells". Paper SPE 120029, presented at the 2009 SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference held at Bahrain, Bahrain, 2009.
15. SHAH, S. N., HARRIS, P. C., and TAN, H. C. "Rheological Characterization of Borate Crosslinked Fracturing Fluids Employing a Simulated Field Procedure". Paper SPE 18589, presented at Society of Petroleum Engineers Production Technology Symposium, New Mexico, 1988.
16. SHAH, Subhash N. and WATTERS, Larry T. "Time and Shear Effects on Rheological Properties of Crosslinked Fluids- And Evaluation Method". Paper SPE 12923, presented at Society of Petroleum Engineers Regional Meeting, Casper, WY, 1986.
17. DONALD, Kidd. Fracturing. In Situ Technology. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. ISBN 1-56670-528-2.
18. HONG, Sun and QI, Qu. "High Efficiency Boron Crosslinkers for Low-Polymer Fracturing Fluids". Paper SPE 140817, presented at International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 2011.

19. AL-MOHAMMED, A. M., et al. "Degradation of High pH Borate Gels". Paper SPE IPTC 11585, presented at the International Petroleum Technology Conference held in Dubai, U.A.E., 2007.
20. ARMSTRONG, C. D., STEVENS, R. F., LE, H., and STEPHENSON, C. "The Next Generation of Regenerative Catalytic Breakers for Use in Alkaline and High-Temperature Fracturing Fluids". Paper SPE 127936, presented at Society of Petroleum Engineers International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 2010.
21. WIENTJES, R. H., et al. "Linear Viscoelastic Behavior of Enzymatically Modified Guar Gum Solution: Structure, Relaxations and Gel Formation". *Macromolecules*, 2001, 34, 6014-6024.
22. THOMAS, R. L., SMITH, C.F., and GRANT, W. D. "Quality Assurance – No Margin for Error". Paper SPE 10912, presented at the 1981 SPE Cotton Valley Symposium of the Society of Petroleum Engineers held in Tyler, Tx, 1982.
23. HALL, B.E. and LARKIN, S.D. "On-site Quality Control of Fracture Treatments". *Journal of Petroleum Technology*, May 1989, 526- 532.
24. WRIGHT, Charle C. "Water-quality and Corrosion Control for Subsurface Injection". API Conference paper 60-134, presented at the spring meeting of the Pacific coast Distric, Los Angeles, California, 1960.
25. NASR-EL-DIN, Hishan A. Formation Damage Induced by Chemical Treatments: Case Histories. *Journal of Energy Resources Technology*, 2005, vol. 127, 214- 224.
26. BORCHARDT, John. "Chemicals Used in Oil-Field Operaions". *Oil-Field Chemistry. ACS Symposium Series 396*, 1989. ISBN 0-8412-1630-4.
27. MCDOWELL-BOYER, Laura, HUNT, James, and SITAR, Nicholas. *Particle Transport Through Porous Media. Water Resources Research*, 1986, vol. 22, 13, 1901- 1921.
28. Norma API RP 13M: "Recommended Practice for the measurement or Viscous Properties of Completion Fluids" ANSI/API: "Recommended Practice 13M". Identical to ISO 13503-1:2003 "Petroleum and Natural Gas Industries- Completion Fluids", Washington D.C. First edition, July 2004.
29. CARRASCAL, Fabián A., PACHÓN, Zarith y MOLINA, Daniel. Desarrollo y aplicación de una nueva metodología para cuantificar la eficiencia de los rompedores de fluidos de fractura base agua. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 2013, 11, 2, 65-69.
30. Norma API RP 42: "Laboratory Testing of Surface Active Agents for Well Stimulation, Section 1: emulsion Tests for Characterization of Surface Active Agents in Acid, Brine or Oil. American Petroleum Institute, Washington D.C. Second Edition. 1977.

Recepción: 17 de junio de 2014
Aceptación: 30 de septiembre de 2014