

**Análisis Comparativo de las Metodologías Implementadas para la Remoción de Bario en
Aguas de Producción de la Industria Petrolera**



Joan Arlexis Patiño Villamil

**Universidad Nacional Abierta y a Distancia
Escuela De Ciencias Básicas, Tecnologías e Ingeniería
Programa de Química
Acacias, Meta
2020**

**Análisis Comparativo de las Metodologías Implementadas para la Remoción de Bario en
Aguas de Producción de la Industria Petrolera**

Joan Arlexis Patiño Villamil

Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico

Directora:

María Helena García Rosero

Licenciada en Química, MSc, PhD.

Universidad Nacional Abierta y a Distancia
Escuela De Ciencias Básicas, Tecnologías e Ingeniería
Programa de Química
Acacías, Meta
2020

Dedicatoria

Primero a Dios, a mis padres Dagoberto y Maritza, a mis hermanos Shirley, Edward y Daniela, a mi compañera de vida Alejandra, mis cuñados Gerson, Karla, Diego y Bárbara, mis sobrinos David, Camilo, Juliana y Samuel.

Agradecimientos

A Dios por darme fortaleza en todo momento, a mis padres por estar siempre presentes y llenarme siempre de mucho cariño, a mi hermano Edward por sus consejos y cuidados.

A mi directora María Helena García Rosero por su ayuda, dedicación, comprensión y motivación por no dejarme dar un paso atrás en este proceso.

A una persona muy especial, mi compañera de vida, Alejandra Lizarazo por su dedicación y amor incondicional.

A mi compadre Carlos Jaimes por su amistad y respeto.

A mis amigos Lizette Salas, Harold Díaz, Lihmzú Balaguera y Esperanza Torres por ayudarme a formar en mi profesión.

A Diego Torres por su experiencia y colaboración.

A mi gran amigo Roberto Elles, por acompañarme y motivarme en este proceso, y por abrirme las puertas de su hogar.

A Joan Samuel y Andrés Camilo, que desde sus nacimientos me han inspirado.

A mi comunicadora social, Karen Daniela, mi gran amor.

Contenido

	Pág.
Lista de Tablas.....	7
Lista de Figuras	8
Conceptos clave	10
Resumen	12
Abstract.....	13
Introducción	14
Capítulo 1. Problema de investigación	16
1. Planteamiento del Problema.....	16
2. Objetivos	19
2.1 Objetivo General.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. Justificación.....	20
4. Metodología	22
Capítulo 2. Desarrollo	25
5. Aguas de producción de la industria petrolera y el bario.....	25
5.1 La Industria Petrolera a Nivel Mundial.....	25
5.2 Estado actual de la Industria Petrolera en Colombia.....	26
5.3 Proceso para la Explotación del Petróleo.....	29
5.4 Aguas de Producción.....	32

5.5	Sustancias contaminantes en las Aguas de Producción	34
5.6	Características del ion bario.....	39
5.7	Implicaciones en la Salud por efecto del ion bario Ba^{2+}	42
5.8	Ecotoxicidad del ion bario (Ba^{2+}).....	44
6.	Técnicas de tratamiento del ion bario (Ba^{2+}).....	47
6.1	Procesos Fisicoquímicos	47
6.1.1	Extracción No-Dispersiva (END) empleando módulos de fibra hueca	47
6.1.2	Proceso de coagulación/floculación con policloruro de aluminio.....	54
6.1.3	Precipitación con exceso de iones sulfato y ablandamiento químico	57
6.1.4	Empleo de carbón activado	60
6.1.5	Remoción por procesos fotocatalíticos	62
6.2	Procesos Biológicos.....	65
6.2.1	Uso de Asociaciones Microbianas Estratificadas (AME).....	65
6.2.2	Filtro biológico - Manglar	67
6.2.3	Filtro biológico - Lagunas y estanques	69
6.2.4	Fitorremediación	71
6.3	Análisis comparativo de las técnicas de remoción de iones bario (Ba^{2+})	74
	Conclusiones	81
	Referencias Bibliográficas.....	83

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Diseño metodológico.....	24
Tabla 2. Relación de las principales cuencas sedimentarias productoras en Colombia	26
Tabla 3. Constituyentes primarios del agua de producción	33
Tabla 4. Propiedades del ion Ba ²⁺	40
Tabla 5. Condiciones de operación. Extracción de iones Ba ²⁺ con DEPHA y Reextracción no dispersiva.....	53
Tabla 6. Datos del diseño del sistema de tratamiento	55
Tabla 7. Propiedades de los polimorfos del TiO ₂	63
Tabla 8. Características fisicoquímicas del agua para el desarrollo del Manglar	68
Tabla 9. Acumulación de iones Ba ²⁺ en tejidos vegetales de manglar (mg/kg).....	69
Tabla 10. Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de iones Ba ²⁺	79

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Clúster de Co-citación.....	23
Figura 2. Cuencas sedimentarias en Colombia.....	27
Figura 3. Producción de petróleo en Colombia año 2019.....	28
Figura 4. Proceso de extracción de petróleo.....	29
Figura 5. Esquema de un proceso de recobro secundario.....	30
Figura 6. Esquema de un proceso de recobro terciario.....	31
Figura 7. Estructura química de los BTEX.....	35
Figura 8. Estructura química de los Hidrocarburo Aromático Policíclico.....	36
Figura 9. Estructura cristalina cúbica centrada.....	41
Figura 10. Módulo con fibras huecas microporosas para END.....	48
Figura 11. Etapa de extracción de la tecnología de Extracción No-Dispersiva.....	49
Figura 12. Esquema de gradientes de concentración generados en un proceso de extracción con membranas.....	50
Figura 13. Desestabilización y aglomeración de coloides.....	56
Figura 14. Doble capa de un coloide.....	57
Figura 15. Simulación de precipitación de iones Ba^{2+} por crecimiento de semillas para concentraciones nominales de sulfato.....	59
Figura 16. Mecanismo de absorción para la remoción de iones Ba^{2+} en solución acuosa por PSBAC.....	61
Figura 17. Rendimiento de desalación del biocarbón.....	62
Figura 18. Efecto de los aditivos en la reducción de iones Ba^{2+} en solución.....	64
Figura 19. Efecto de iones cloruro sobre la reducción de iones Ba^{2+} en solución.....	65

Figura 20. Diseño de un filtro percolador.....	70
Figura 21. Mecanismo de adsorción del metal en suelos	73
Figura 22. Eliminación de iones bario (%) del suelo por las plantas en cada una de las dosis de Ba ²⁺ aplicadas.....	74

Conceptos clave

Aguas de formación: son aguas subterráneas connatas que se encuentran dentro del yacimiento desde su formación, atrapadas en los poros de las rocas desde el momento de la depositación de los sedimentos que van a componer el depósito. Los principales constituyentes (Cl^- y Na^+) están en altas concentraciones (hasta 50 y 80 g/l respectivamente). Las propiedades fisicoquímicas y su composición dependen de la geología del yacimiento (ambiente depositacional, mineralogía de la formación, historia de presión y temperatura, y el influjo o migración de fluidos) (Marín Q., 2015).

Aguas de inyección: son aguas utilizadas en los procesos de inyección como método de recuperación secundaria de petróleo, la cual debe estar libre de sólidos suspendidos y disueltos, no debe ser corrosiva ni incrustante y debe ser compatible con el agua de formación presente en el yacimiento (Casallas R. & Parada S., 2017).

Aguas de producción: son aguas residuales del proceso de extracción y producción de petróleo crudo y presentan una composición compleja. Se compone de aguas naturales de las formaciones geológicas de yacimientos de petróleo, y de aguas adicionales inyectadas en los pozos durante la recuperación secundaria de crudo (Villa Nova et al., 2019).

Barril: unidad de volumen para petróleo e hidrocarburos derivados, igual a 42 galones americanos.

Campo: área geográfica en la que un número de pozos de petróleo y gas producen de una misma reserva probada. Un campo puede referirse únicamente a un área superficial o a formaciones subterráneas.

Campo joven: campo que está en proceso de iniciar su producción, tiene pocos años de producción o está por alcanzar su máximo nivel de producción.

Campo maduro: los campos de petróleo después de cierto periodo de producción primaria, son llamados maduros. Se caracterizan por una longevidad mayor a 20 años, producción menor al 30% del máximo pico alcanzado durante su explotación, corte promedio de agua alto (>90%), inactividad en la mayoría de los pozos, recuperación de más de 70% de sus reservas comprobadas (Flórez L., 2019).

Hidrocarburo: compuesto químico orgánico formado por hidrógeno y carbono en cualquiera de sus fases: líquidas, sólida o gaseosa.

Inyección de agua: es un método de recuperación secundaria de petróleo que tiene como objetivo mantener la energía del reservorio.

Petróleo crudo o crudo: es una mezcla de hidrocarburos que existe en fase líquida en yacimientos naturales subterráneos y se mantiene líquido a presión atmosférica después de pasar por las instalaciones separadoras de superficie. Dependiendo de las características de la corriente de crudo puede incluir también pequeñas cantidades de hidrocarburos en fase gaseosa dentro de los yacimientos subterráneos (se vuelven líquidos a presión atmosférica) y de no-hidrocarburos producidos del petróleo como azufre y diversos metales.

Pozo: agujero perforado en la roca desde la superficie de un yacimiento a efecto de explorar o para extraer aceite o gas.

Reserva: volumen de crudo o petróleo en el subsuelo, calculado a una fecha dada a condiciones atmosféricas.

Toxicidad: Grado de efectividad de una sustancia tóxica.

Yacimientos: también llamado reservorio. Es la acumulación de aceite y/o gas en roca porosa tal como arenisca. Normalmente contiene tres fluidos: aceite, gas y agua, que se separan en secciones distintas debido a sus gravedades (el gas ocupa la parte superior del yacimiento, el aceite la parte intermedia y el agua la parte inferior).

Resumen

Los procesos de extracción y producción de petróleo crudo generan alrededor de 5,2 millones de barriles de agua de producción por día (Ardila Arias, 2019). Estas aguas contienen en disolución múltiples contaminantes [metales pesados (Fard et al., 2017), sales inorgánicas de bario (Ba^{2+}) (Phillips et al., 2001), hidrocarburos aromáticos, fenoles y grasas (Torres G. & Martínez P., 2017), entre otros], de los cuales el ion bario (Ba^{2+}) afecta el ambiente, el ser humano y la industria, por su alta concentración [hasta 650 mg/L (Fard et al., 2017)], baja solubilidad de sus sales ($K_{ps BaSO_4} 1,08 \times 10^{-10}$, $K_{ps BaCO_3} 8,1 \times 10^{-9}$), toxicidad [dosis letal $BaCl_2$ 0,8 y 0,9 g/L por vía oral (G. Nordberg et al., 2001)] y formación de escamas que obstruyen tuberías y sistemas de operación (Casallas R. & Parada S., 2017).

Ante esta problemática, se han planteado investigaciones sobre los procesos de reducción y/o eliminación de iones bario (Ba^{2+}) de las aguas de producción e inclusive de los suelos donde son vertidas, con miras a mitigar el impacto causado (Kaveeshwar, Kumar, et al., 2018), (Duperle Y. et al., 2008), (Cleyton de Castro R. et al., 2018), (Moreira de C. et al., 2019). El presente estudio busca recopilar, analizar y evaluar en términos de ventajas y desventajas, las metodologías de tratamiento publicadas, tanto fisicoquímicas como biológicas, con la finalidad de generar un documento que permita identificar y comparar técnicas para el tratamiento de este ion metálico, de tal forma que le permita a la industria del petróleo incorporar en su sistema de tratamiento las técnicas más adecuadas en sus procesos, acorde a las factibilidades de las operaciones en campo.

Palabras claves: Remoción, bario, aguas de producción, toxicidad, petróleo

Abstract

Generation of Production waters in crude Oil extraction and production processes reaches up to 5.2 barrels per day (Ardila Arias, 2019). These waters contain multiple pollutants in dissolution that includes among others, some heavy metals (Fard et al., 2017), inorganic barium salts (Ba^{2+}) (Phillips et al., 2001), aromatic hydrocarbons, phenols and fats (Torres G. & Martínez P., 2017); of which the barium ion (Ba^{2+}) affects the environment, humans being and industry, due to its high concentration [up to 650 mg/L (Fard et al., 2017)], their well-known low solubility ($K_{ps BaSO_4} 1,08 \times 10^{-10}$, $K_{ps BaCO_3} 8,1 \times 10^{-9}$), their toxicity [lethal dose $BaCl_2$ 0.8 and 0.9 g/L orally (G. Nordberg et al., 2001)] and the formation of scales that obstruct pipes and operating systems (Casallas R. & Parada S., 2017).

To give face to this issues; researches about reduction or elimination of barium ions (Ba^{2+}) from production waters and even from the soils where they are discharged, with a view to mitigating the impact caused (Kaveeshwar, Kumar, et al., 2018), (Duperle Y. et al., 2008), (Cleyton de Castro R. et al., 2018), (Moreira de C. et al., 2019) has been carried out.

The aim of this document is to present, analyze and evaluate both physicochemical and biological treatment methodologies for barium (Ba^{2+}) removal; based on published treatment papers; taking into account the advantages as well as the disadvantages of each one of them; in order to generate a document that allows identifying and comparing techniques for the treatment of this metal ion, in such a way a way that oil industry will be allowed to incorporate the most appropriate techniques in its processes into its treatment system, according to the feasibility of field operations.

Keywords: Removal, barium, production waters, toxicity, oil

Introducción

Colombia, uno de los países latinoamericanos con significativos recursos energéticos, basa gran parte de su economía en la extracción de petróleo crudo, gracias a las reservas probadas estimadas en 2041 millones de barriles de petróleo al cierre del año 2019 (Agencia Nacional de Hidrocarburos, 2020). El 33% del total de las exportaciones del país en el último año corresponden a la industria petrolera, según lo señala el Departamento Administrativo Nacional de Estadística (DANE, 2020).

No obstante, como consecuencia de esta economía extractiva, el proceso de explotación de este recurso no renovable genera impactos ambientales ampliamente documentados, como derrames de petróleo (Congress United States, 2017), vertimientos (Giraldo G., 2017) y manejo de desechos (De Paula Costa et al., 2018), entre otros.

Enfatizando especialmente en los residuos líquidos generados por la industria, se destaca el alto volumen de aguas generadas durante la extracción hasta la superficie de este recurso, que se estima en apropiadamente 5,2 millones de barriles de agua por día (Ardila Arias, 2019). Dichas aguas son mezclas complejas de materiales orgánicos e inorgánicos, en forma suspendida y disuelta, cuya composición varía con el origen de la formación y el tiempo de explotación del yacimiento al cual pertenecen (Mogollón et al., 1996), representando un factor de difícil manejo y a la vez un foco de contaminación para el medio receptor, lo que conlleva a la industria a la búsqueda e implementación de alternativas para la apropiada disposición final de las mismas.

Si bien son diversos los compuestos presentes en estas aguas, se valora significativamente la presencia de iones bario (Ba^{2+}) dentro del grupo de metales pesados presentes, teniendo en cuenta aspectos como:

- La formación de escamas inorgánicas de $BaSO_4$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, entre otras sales, que

causan problemas en la operación de campo, como es el taponamientos de tuberías de los pozos, en líneas de transferencia, equipos de superficie y tanques de almacenamiento (Casallas R. & Parada S., 2017).

- Las concentraciones en las que puede estar presente. Conforme con el tipo de formación geológica del crudo explotado, puede alcanzar los 650 mg/L (Fard et al., 2017).
- La baja solubilidad de sus compuestos, especialmente $BaSO_4$ y $BaCO_3$, lo que dificulta la remoción de estos.
- El impacto que pueden causar sus compuestos en el ambiente (aguas naturales, suelos y vegetación) y en los organismos vivos expuestos (animales y seres humanos).

Múltiples estudios han abordado, tanto estos aspectos como las técnicas de remoción de iones bario (Ba^{2+}) de las aguas que los contienen. Los tratamientos fisicoquímicos refieren, entre otros procesos, técnicas de floculación y precipitación (Caro, 2015; Ronquim et al., 2018), encapsulamiento del ion metálico en fibras porosas (Cepeda P. & Martínez L., 2017; Duperle Y. et al., 2008), retención de filtros de carbono (Kaveeshwar, Kumar, et al., 2018). Dentro de los tratamientos biológicos, los estudios relacionan procesos de biosorción por especies vegetales biológicas (Grosso V et al., 1996), filtros biológicos (Medina L. & Silva P., 1993), tratamientos reductores con baterías específicas (Mogollón et al., 1996), empleos de humedales naturales para procesos de fitorremediación (Cleyton de Castro R. et al., 2018) e inclusive técnicas de biorremediación de suelos (Moreira de C. et al., 2019) que son empleados como puntos finales de disposición de las aguas producidas.

Por tanto, este trabajo plantea la necesidad de identificar, recopilar, analizar y evaluar en términos de ventajas y desventajas, las técnicas de remoción de los iones bario (Ba^{2+}) disponibles en los estudios publicados, en pro de ofrecer a la industria petrolera, comunidad educativa y científica del país una amplia visión sobre esta problemática.

Capítulo 1. Problema de investigación

1. Planteamiento del Problema

El ion bario (Ba^{2+}) pertenece al grupo de los 65 elementos considerados metales pesados por su densidad (>3 g/L), propiedades metálicas y su potencial tóxico (Yaruro R., 2001). Es un elemento relativamente abundante en el planeta, sus compuestos más frecuentes son algunos minerales como barita ($BaSO_4$) y witerita ($BaCO_3$) (Marín, 2006). La explotación minera, petrolera y las actividades de galvanoplastia, plásticos, curtiembres, farmacéutica y petroquímica generan desechos sólidos y líquidos con concentraciones significativas de iones bario (Ba^{2+}) (Duperle Y. et al., 2008).

Los iones bario (Ba^{2+}) se encuentra naturalmente en los depósitos inorgánicos de las aguas de formación de un pozo petrolero, en forma de catión o formando compuestos de $BaSO_4$, $Ba(OH)_2$. La geología de la formación tiene una naturaleza salina, corrosiva e incrustante, por la presencia de sales disueltas y gases (Cepeda Pérez & Martínez López , 2017). Cuando el pozo es perforado, los iones de bario (Ba^{2+}) se liberan, generando problemáticas en diversos aspectos. Una de ellas, la formación de escamas inorgánicas de $BaSO_4$, $CaSO_4$, $CaCO_3$, que ocasionan taponamientos en tuberías del pozo, líneas de transferencia, equipos de superficie, equipos de tratamiento y tanques de almacenamiento, condición que se origina por la perturbación del equilibrio termodinámico y químico de la formación, por cambios de presión, temperatura y mezclas o fluidos incompatibles entre sí. De acuerdo al pH, temperatura y presión, las sales alcanzan la sobresaturación y se cristalizan. La solubilidad del $BaSO_4$ es directamente proporcional a la presión y aumenta con la temperatura hasta un valor cercano a 100 °C; superado este valor la solubilidad empieza a disminuir (Casallas Rozo & Parada Sepúlveda, 2017).

El ion bario (Ba^{2+}) y sus compuestos solubles como $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$ y $Ba(OH)_2$ son tóxicos para el ser humano (Oskarsson, 2015). La dosis letal por ingesta vía oral del $BaCl_2$ está entre 0,8 y 0,9 g/L (G. Nordberg et al., 2001). Cuando los iones bario (Ba^{2+}) entran en la corriente sanguínea y tejidos suaves, se depositan en los huesos y afectan las células musculares debido a la acción sobre el músculo cardíaco y las paredes vasculares (Yaruro Reyes, 2001). La exposición aguda o crónica a las sales del ion bario (Ba^{2+}) produce intoxicación renal, hipertensión y mal funcionamiento cardíaco, acorde con los resultados en experimentación animal (G. F. Nordberg et al., 2007), cuyos síntomas se relacionan con náuseas, vómitos, diarreas y cambios en el ritmo cardíaco (Fard, y otros, 2017).

La Agencia de Protección Ambiental (en inglés, *Environmental Protection Agency* - EPA) de Estados Unidos, estableció un límite de concentración máxima de iones bario (Ba^{2+}) en el agua potable de 2 mg/L, en tanto que la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la legislación colombiana (resolución 2115) fijó un límite de 0,7 mg/L (OMS, 2006), (Ministerio de la protección social, Ministerio de Ambiente, 2007).

La presencia del ion bario (Ba^{2+}) causa alteraciones en los ecosistemas (tanto acuáticos como terrestres), impidiendo el desarrollo adecuado de los organismos que habitan en ellos (Caro, 2015). El ion bario (Ba^{2+}) ejerce efectos negativos sobre organismos en el ambiente; tal es el caso del $BaSO_4$, compuesto que reduce la biodisponibilidad e inhibe el crecimiento celular de las plantas, demostrado en estudios de ecotoxicidad (Paredes E., 2016) con la microalga epicontinental *Chlorella sp.* y la planta terrestre *monocotiledónea Z. mays*. Concentraciones del ion bario (Ba^{2+}) alrededor de 5,8 mg/L puede deteriorar la reproducción de animales acuáticos, reducir la talla y peso promedio (Yaruro R., 2001). Estudios recientes (Çanlı, 2018) han demostrado que la inhibición del crecimiento es el resultado del daño a los procesos fisiológicos, citológicos y bioquímicos en las plantas, donde la exposición de semillas de *Lens culinaris Medik* a soluciones molares de sales de bario (Ba^{2+}) (0,05 M; 0,1 M; 0,25 M; 0,5 M

y 1,0 M) durante un intervalo de tiempo de 12 horas, provocaron anomalías en las células meristemáticas de la planta (roturas cromosómicas, dispersión cromosómica, cromosoma puente, adherencia cromosómica, cromosoma en anillo).

Debido a la baja solubilidad de las sales de bario (Ba^{2+}) ($K_{ps BaSO_4} 1,0 \times 10^{-10}$, $K_{ps BaCO_3} 8,1 \times 10^{-9}$), al alto volumen de agua que se produce en la explotación del crudo [alrededor de 5,2 millones de barriles de agua por día (Ardila Arias, 2019)] y a la toxicidad de los compuestos de bario (Ba^{2+}) en contacto con el ser humano y el ambiente, los iones bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción implican una problemática, tanto en términos de costos operacionales como de cumplimiento con las normativas ambientales de calidad del recurso hídrico receptor de las aguas de los STAP. Sin embargo, y a pesar de la evidente problemática derivada de la presencia de los iones bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción, en la actualidad no existe un documento que recopile las metodologías de remoción y/o tratamiento de esta especie química, evidenciando las ventajas, desventajas y eficiencia de la implementación de cada técnica en las aguas de producción.

De acuerdo con lo anterior, la pregunta que surge para esta investigación es la siguiente: ¿Es posible recopilar las metodologías para la remoción del ion bario (Ba^{2+}) de las aguas de producción, de modo que le permita a la industria petrolera comparar las técnicas, analizar las ventajas y desventajas, optimizando los tiempos en el tratamiento de dichas aguas?

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Comparar las metodologías para la remoción del ion bario (Ba^{2+}), analizando las ventajas y desventajas, optimizando los tiempos de procesos en el tratamiento de aguas de producción de la industria petrolera.

2.2 Objetivos Específicos

- ◆ Revisar la literatura de los procesos de remoción de iones bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción de la industria petrolera.

- ◆ Identificar las diferentes metodologías para la remoción del ion bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción.

- ◆ Resaltar la importancia de los análisis fisicoquímicos y biológicos en los procesos de remoción ion bario (Ba^{2+}) en la industria petrolera.

3. Justificación

A nivel mundial, en el proceso de explotación de petróleo, por cada barril de crudo que se extrae de un yacimiento, se consumen en promedio de 3 a 5 barriles de agua en campos jóvenes, número que aumenta entre 10 a 14 barriles en los campos maduros (Cepeda P. & Martínez L., 2017). A medida que disminuye el rendimiento del pozo, se reduce la presión natural, por lo cual se requiere mantener el diferencial de presión para impulsar la salida del crudo del pozo productor por otros mecanismos; esto se logra por medio de pozos inyectoros que introducen fluidos en el yacimiento para desplazar parte del crudo hacia los pozos productores (Pineda B., 2019). A este proceso se le denomina recobro secundario y emplea otros fluidos tales como agua, aire o gas; donde la inyección de agua es la técnica de recobro de crudo más simple, rentable y económica a nivel mundial (Ávila B., 2017).

El agua inyectada fluye a la superficie durante el proceso de extracción de hidrocarburo, como una mezcla de agua connata del yacimiento (de formación) y fracciones de petróleo; a esta mezcla se le denomina agua de producción (Casallas R. & Parada S., 2017).

Las aguas de producción son uno de los mayores desechos en el proceso de producción de crudo por el volumen generado, teniendo en cuenta que existen siete cuencas productoras de crudo en el país: Llanos Orientales, Caguán – Putumayo, Catatumbo, Cordillera Oriental, Valle Inferior del Magdalena, Valle Medio del Magdalena y Valle Superior del Magdalena (Peak Oil, 2016).

La problemática radica no solo en el volumen de agua que se produce en el proceso de explotación; sino principalmente, en la presencia de contaminantes en disolución (Mendoza, 2018), entre los cuales están los compuestos orgánicos (hidrocarburos aromáticos, fenoles, grasas y aceites (Torres G. & Martínez P., 2017)), las sales disueltas que a menudo incluyen iones bario (Ba^{2+}) y radio (Ra^{2+}) (Phillips et al., 2001), material radiactivo de origen natural

$^{226,228}\text{Ra}$ (Phillips et al., 2001), ^{90}Sr (Torres G. & Martínez P., 2017) y metales pesados (Fard et al., 2017). De los metales presentes, los iones bario (Ba^{2+}) se hallan en altas concentraciones (dependiendo de las características de los yacimientos), generalmente entre 5-100 mg/L (Yaruro R., 2001), o pueden inclusive alcanzar los 650 mg/L (Fard et al., 2017), cifra que cobra relevancia si se tiene en cuenta el alto volumen de agua producida y el efecto negativo de los compuestos de bario (Ba^{2+}) sobre el ambiente y la salud humana.

Ante esta problemática, se plantea realizar una revisión bibliográfica sobre las técnicas fisicoquímicas y biológicas que se han implementado para el tratamiento de los iones bario (Ba^{2+}) presentes en las aguas de formación. La propuesta busca recopilar y comparar estas metodologías por medio de sus ventajas y desventajas de aplicación, de modo que esta información le facilite a la industria petrolera la evaluación de estas técnicas para su posible incorporación dentro de sus procesos de tratamiento, acorde con las metas u objetivos de reducción este ion metálico de las aguas residuales, ya sea en términos de tiempos o concentración, conforme con sus instalaciones e infraestructura.

4. Metodología

Teniendo en cuenta la problemática que representa para el ambiente, la industria petrolera y la salud humana la presencia de iones bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción provenientes de la explotación de petróleo en el país, surge la necesidad de hacer una revisión de las técnicas disponibles para el tratamiento de las aguas residuales que contienen este ion metálico y se plantea como objetivo de este trabajo la compilación y descripción de dichas técnicas. Ante esta premisa, se propone una metodología que permita priorizar el análisis de estas técnicas, mostrando las ventajas y desventajas de estas.

Una exploración generalizada de las técnicas mediante este trabajo descriptivo se logra mediante un proceso de revisión sistemática de literatura; entendido como un método para identificar, evaluar e interpretar las investigaciones pertinentes a una determinada pregunta de investigación, área temática o fenómeno de interés (Kitchenham, 2017). Para su desarrollo, se hace necesaria la búsqueda en bases de datos científicas (Science Direct, Scopus, ProQuest, Ebsco), consultas en repositorios universitarios, revistas indexadas, catálogos universitarios y otras de similar nivel de confiabilidad.

Para el alcance de los objetivos planteados, se realizó la búsqueda sistemática empleando la herramienta “VosViewer” y la base de datos Web de Scopus - Science Direct a través del análisis de redes situacionales, que identifica y clasifica los artículos más relevantes en el tema de investigación. Para el presente análisis se plantearon los siguientes términos de consulta:

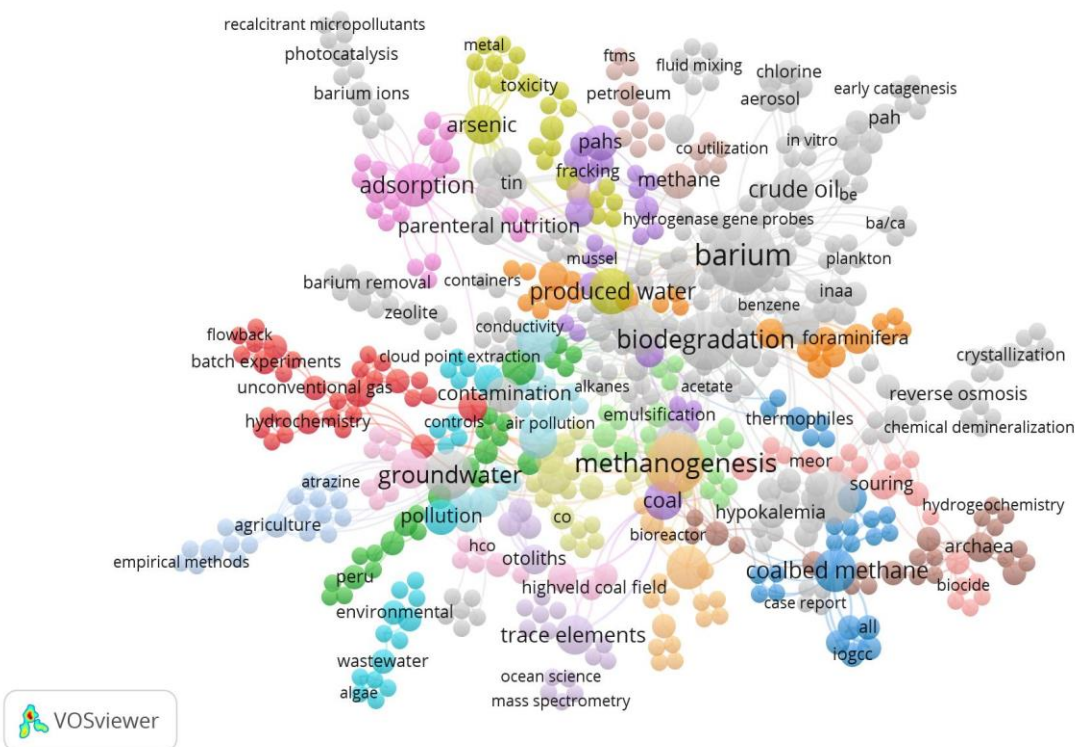
- Aguas de producción petrolera
- Toxicidad del ion bario (Ba^{2+})
- Remoción del ion bario (Ba^{2+})
- Contaminación por bario (Ba^{2+})

- El ion bario (Ba^{2+}) en el ambiente

Los resultados de las correlaciones realizadas por el software *VosViewer* en el análisis de la literatura científica arrojaron 36 clúster de co-citación de 599 ítems dentro de los artículos que conformaron la búsqueda bibliográfica, construyendo la red bibliométrica que se visualiza en la Figura 1 (diseño: atracción2, repulsión -2).

Figura 1

Clúster de Co-citación



Fuente. Elaboración propia

La secuencia del proceso de investigación del tema planteado en el presente proyecto incluye las etapas relacionadas en la Tabla 1.

Tabla 1*Diseño metodológico*

Ítem	Descripción
- Revisión y recopilación de material bibliográfico años 2010 a 2020	Énfasis en tratamiento de aguas industriales contaminadas con iones bario (Ba^{2+})
- Identificación y establecimiento de conceptos claves	Relacionados con la temática del ion bario (Ba^{2+}) (contaminación, toxicidad, ambiente)
- Identificación de procesos químicos y biológicos implementados para la remoción del ion bario (Ba^{2+}) de las aguas residuales	Revisión de las técnicas
- Identificación de ventajas y desventajas en cada una de las técnicas empleadas para la remoción del ion bario (Ba^{2+})	Recopilación de los factores implicados en los procesos de implementación
- Conclusiones y recomendaciones generadas	Síntesis de los hallazgos del trabajo frente a los objetivos del mismo

Fuente. Elaboración propia

Capítulo 2. Desarrollo

5. Aguas de producción de la industria petrolera y el bario

5.1 La Industria Petrolera a Nivel Mundial

El petróleo es considerado “la corriente sanguínea de la economía mundial” , hoy en día sigue siendo la principal fuente de energía [34%, equivalente a un tercio de la demanda mundial (World Energy Council (WEC), 2019)] y materia prima para un sinnúmero de productos derivados del mismo (Romero & Vera C., 2018). Según datos de la OPEC (por sus siglas en inglés *Organization of the Petroleum Exporting Countries*), las reservas mundiales probadas de petróleo ascienden actualmente a 1.189,80 billones de barriles (OPEC, 2020), cuyos principales productores - en términos de billones de barriles - son: Venezuela con 302,81 (25,5%), Arabia Saudita con 267,03 (22,4%), Irán con 155,60 (13,1%), Iraq con 145,02 (12,2%), Kuwait con 101,5 (8,5%) y Estados Unidos de América con 97,8 (8,2%).

La población mundial consume en la actualidad 93,9 millones de barriles diarios de petróleo (U.S. Energy Information Administration, 2020), de los cuales entre el 50-75% se destina al transporte, ya que entre el 80-95% de los medios existentes funciona con productos del petróleo (Hormaeche A. et al., 2008).

Es por estas razones que en el ámbito energético se dice que el petróleo es el recurso natural no renovable más importante en la historia de la humanidad; no obstante, la prevención y el control de los impactos ambientales causados por las operaciones de exploración, explotación, transporte, almacenamiento y refinación de esta industria minero-energética también es uno de los principales problemas que enfrentan los países productores al momento de valorar la fragilidad de los ecosistemas (Zamora & Ramos, 2010).

5.2 Estado actual de la Industria Petrolera en Colombia

La explotación minero-energética es determinante en la economía de los países no industrializados, y en Colombia la actividad petrolera, que en 2018 cumplió 100 años (Dinero, 2018), es la principal fuente del desarrollo socio-económico, con contribuciones promedio del 9% del Producto Interno Bruto durante el periodo 2010-2017 (PIB) con un aporte en regalías, impuestos y dividendos por más de \$153 billones, representando cerca del 70% de las exportaciones (Dinero, 2018).

El potencial petrolífero del país se estima en más de 37.000 millones de barriles de petróleo equivalente, distribuidos en 18 cuencas sedimentarias que abarcan un área de 1.036.400 km²; de las cuales 7 son de mayor producción de petróleo (Tabla 2 y Figura 2). (Vargas J., 2009).

Tabla 2

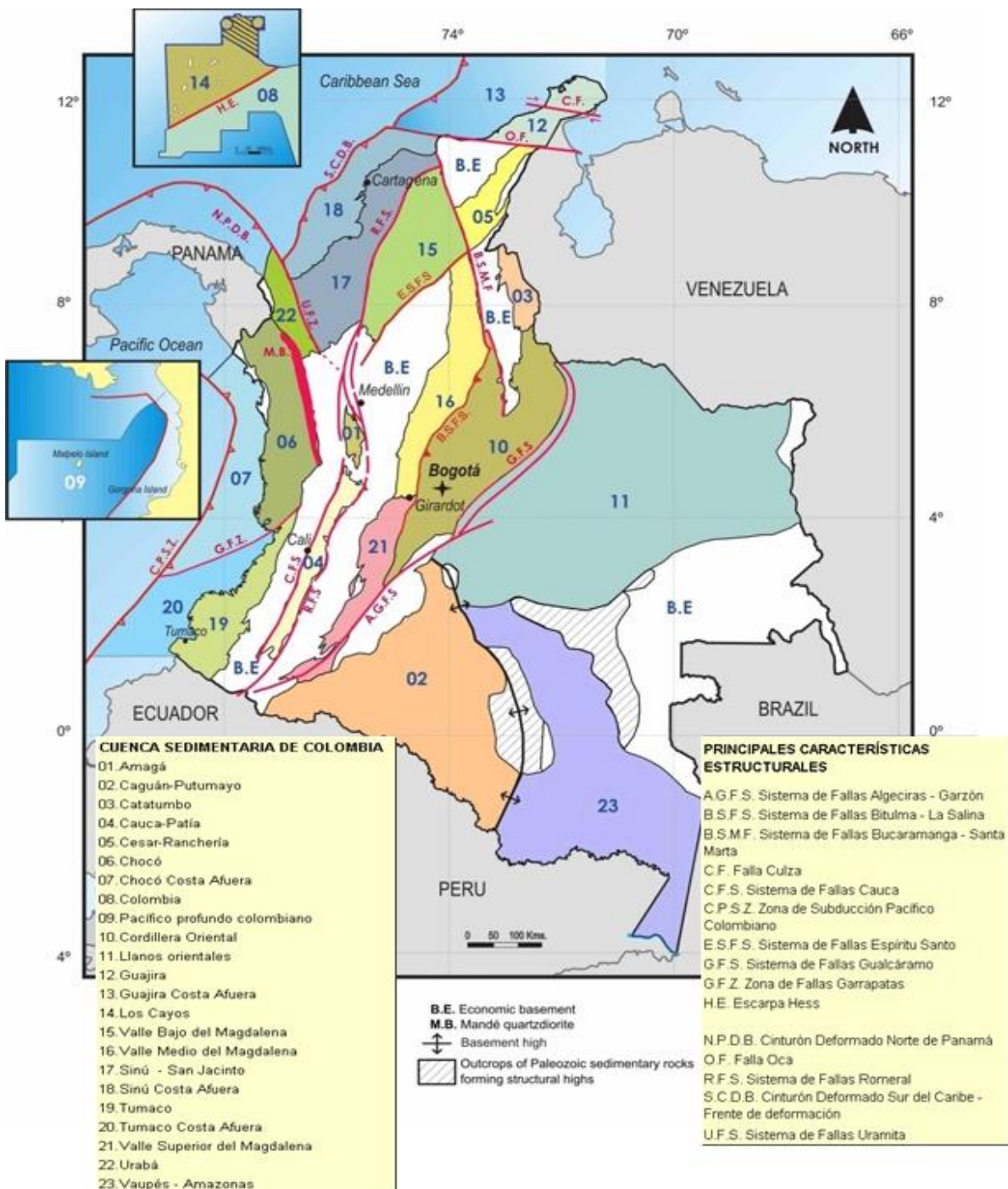
Relación de las principales cuencas sedimentarias productoras en Colombia

Cuenca	Área (km²)	Departamentos
Llanos Orientales	225.603	Arauca, Casanare, Meta, Vichada y Cesar
Caguán - Putumayo	110.304	Putumayo, Cauca y Nariño
Cordillera Oriental	71.766	Boyacá y Casanare
Valle Inferior del Magdalena (VIM)	38.017	Bolívar, Sucre, Córdoba y Magdalena
Valle Medio del Magdalena (VMM)	32.949	Antioquia, Cesar, Santander, Boyacá y Cundinamarca
Valle Superior del Magdalena (VSM)	21.513	Tolima, Huila y Cundinamarca
Catatumbo	7.715	Norte de Santander

Fuente. (Malagón, 2016)

Figura 2

Cuencas sedimentarias en Colombia



Fuente. (Vargas J., 2009)

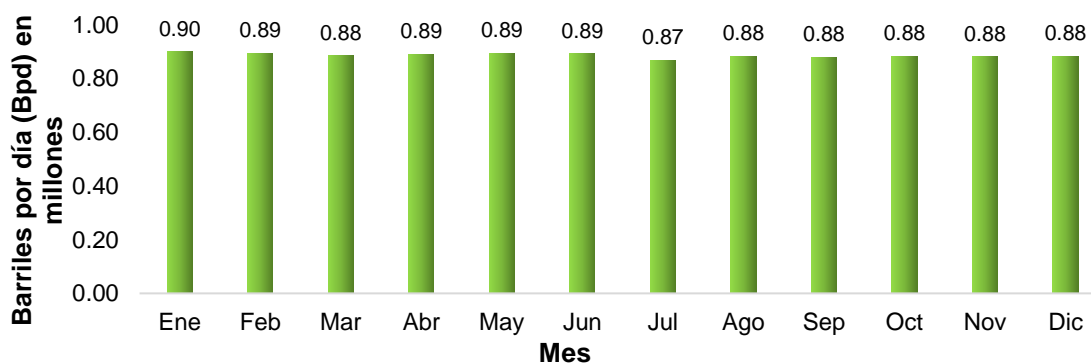
En 2019, la principal empresa petrolera del país (Ecopetrol S.A.) registró utilidades netas por \$13,3 billones (equivalentes a 3.875 millones de dólares), las más altas de los últimos 6 años. En el último año, la producción nacional de petróleo superó los 10 millones de barriles según la Agencia Nacional de Hidrocarburos (periodo enero-diciembre de 2019 - Figura 3). El aumento en la producción en un 2,4 % promedio durante el 2019, de acuerdo con lo señalado por el ministerio de Minas y Energía, representa 885 mil barriles/día, con una proyección entre 750 y 760 mil barriles/día para el año 2020 (Infobae, 2020), conforme con la oferta y demanda mundial.

En contraprestación con la relevancia de las cuentas macroeconómicas, la explotación de petróleo causa un impacto en el ambiente debido a la generación de grandes volúmenes de aguas de producción, uno de los mayores flujos de residuos de la industria (Rosero R., 2015).

En Colombia, en promedio por cada barril de petróleo se producen 13 barriles de agua (Almansa M. et al., 2018), lo que representa un volumen de más de 5,2 millones de barriles de agua de producción por día para una explotación de 402.600 barriles promedio diario en los campos operados por Ecopetrol en el Llano durante el año 2019 (Ardila Arias, 2019).

Figura 3

Producción de petróleo en Colombia año 2019



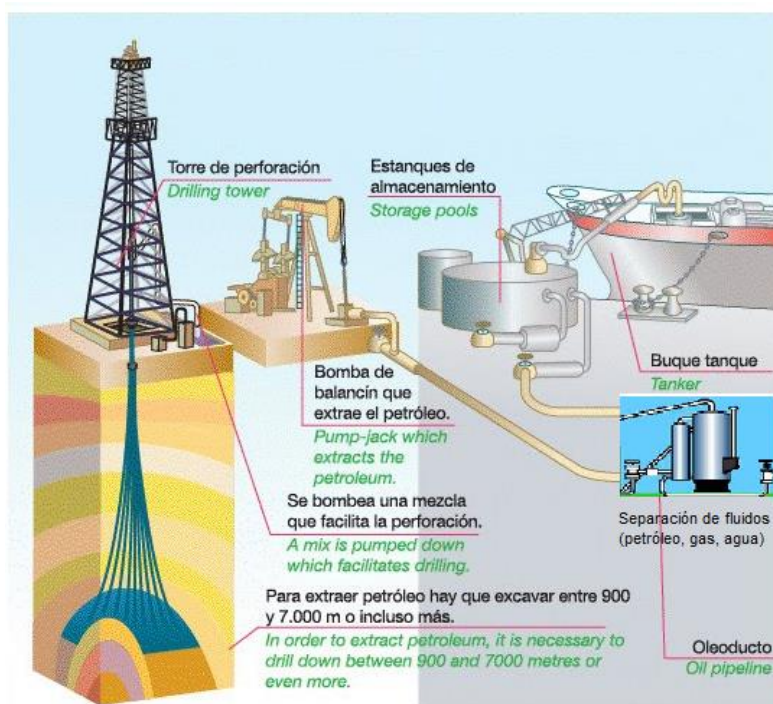
Fuente. (Agencia Nacional de Hidrocarburos, 2019)

5.3 Proceso para la Explotación del Petróleo

El petróleo crudo se mantiene bajo presión entrampado en el subsuelo, asociado con gas y agua en el yacimiento (Escobar M., 2010). Después de la perforación y puesta en producción del pozo petrolero, el nivel de presión en el reservorio determina (según los caudales de petróleo extraído) hasta cuando el petróleo llegará sin ayuda alguna a la superficie (Hernandez, 2011). Una vez en la superficie, el petróleo crudo mezclado con gas en solución, es bombeado hacia una planta de procesamiento que separa el gas del petróleo, enviando el crudo hacia tanques de almacenamiento (Figura 4).

Figura 4

Proceso de extracción de petróleo

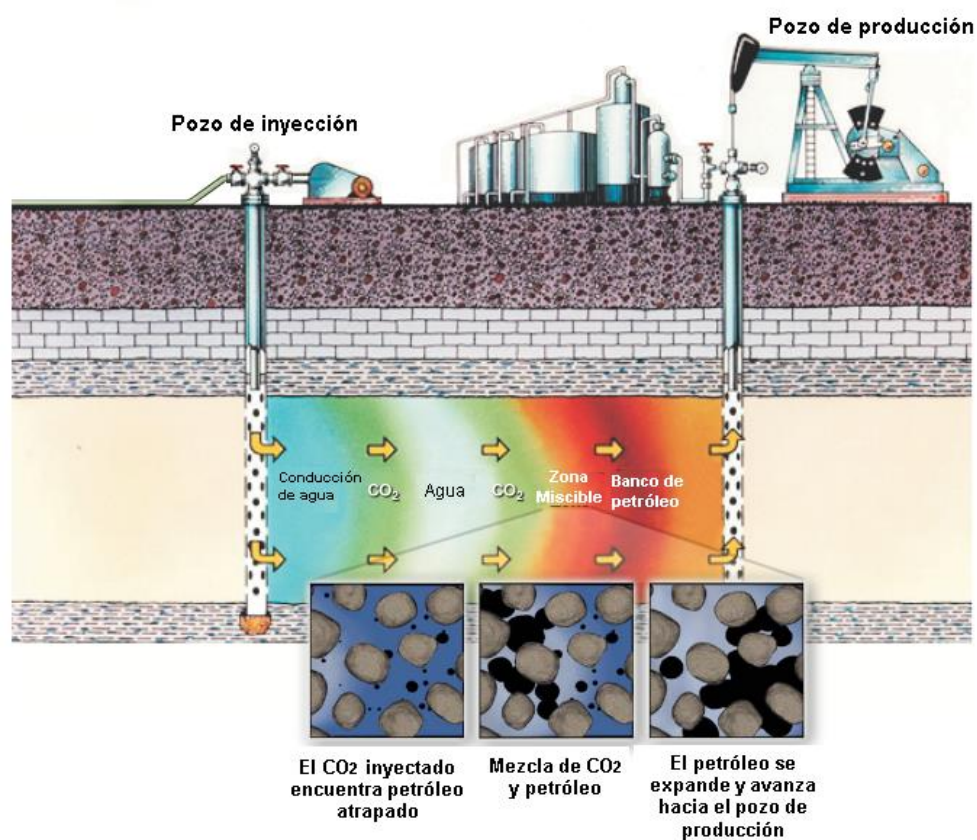


Fuente. (Pineda B., 2019)

Cuando la presión natural del pozo disminuye, la producción primaria declina, y es aquí cuando se administra energía adicional al reservorio por medio de la inyección de agua (recuperación secundaria – Figura 5) para generar un desplazamiento físico que permita incrementar recuperar hidrocarburo adicional en los campos maduros (Escobar C., 2017), constituyéndose en la actualidad en el principal proceso de recobro de petróleo (Cantillo N. & Tovar C., 2018).

Figura 5

Esquema de un proceso de recobro secundario



Fuente. (Roychoudhury et al., 2016)

En la etapa final del pozo, cuando la inyección de agua deja de ser efectiva, se aplica la recuperación asistida (terciaria) por medio de suministro de energía química y térmica con el fin de recuperar al máximo la producción (Figura 6).

Los procedimientos que involucran la recuperación asistida con: la inyección de compuestos químicos disueltos en agua (del tipo detergentes petroleosulfonados, polímeros orgánicos como poliacrilamidas o polisacáridos), inyección de gases miscibles en alternación con las aplicaciones de agua, la inyección de soluciones micelares (micro emulsiones compuestas por surfactantes, alcoholes y aceites crudos), soluciones alcalinas, la inyección de vapor y la combustión *in situ* (Pineda B., 2019).

Figura 6

Esquema de un proceso de recobro terciario



Fuente. (Caballero A. & González C., 2018)

Por lo general, la introducción de productos químicos a un pozo se encuentra precedida por un pre-flujo (inyección de agua de baja salinidad o de contenidos salinos determinados por

adición a la misma de cantidades específicas), con la finalidad de producir un buffer acuoso compatible entre el reservorio de alta salinidad y las soluciones químicas, las cuales pueden ser adversamente afectadas por las sales en solución (Cantillo N. & Tovar C., 2018).

5.4 Aguas de Producción

Con la explotación, tanto el agua de formación (agua presente inicialmente en la formación geológica, que yace debajo de la capa de hidrocarburos) como el agua inyectada, se bombean fuera del pozo en forma de mezcla petróleo/agua, la cual se separa para dar lugar a hidrocarburo y agua producida (aguas residuales provenientes del proceso de extracción del petróleo) (Vival Water Technologies, 2019).

Las operaciones de perforación de un pozo petrolero generan grandes cantidades de aguas contaminadas; por lo menos 3 barriles de agua son producidos por cada barril de petróleo crudo, cifra que puede alcanzar los 10 barriles de agua en campos maduros (Cepeda P. & Martínez L., 2017), ya que a medida que el nivel de crudo desciende en el yacimiento con la extracción, la cantidad de agua inyectada aumenta para llenar el vacío.

Estas aguas requieren métodos de tratamiento económicos y ecológicamente amigables para que puedan ser reutilizados o eliminados de forma segura (Vival Water Technologies, 2019). Las propiedades físicas y químicas del agua producida varían considerablemente dependiendo de la ubicación geográfica del campo; las propiedades y el volumen varían a lo largo de la vida útil del reservorio (Martínez D., 2013).

5.4.1 Aguas de formación

El agua de formación por lo general tiene una alta concentración de sales de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , CO_3^- , HCO_3^- y Cl^- (con predominio de $NaCl$), así como cationes de carga positiva como Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , entre otros, fracciones de crudo en emulsión o disolución, y en

algunos casos, puede contener isótopos radiactivos de bario, radio, torio, entre otros, provenientes de las rocas sedimentarias de cada formación (Jerez Vegueria et al., 2002; Manzari Tavakoli et al., 2018; Phan et al., 2015). Las aguas de formación se encuentran típicamente a profundidades > 1000 m, presiones de fondo de pozo > 100 bar y temperaturas de fondo de pozo > 50° C (Akstinat, 2019); a medida que éstas fluyen a la superficie durante el proceso de explotación del crudo, se produce un desequilibrio químico de sus componentes por acción de los cambios en el pH, la presión y la temperatura, causando la precipitación de minerales disueltos.

Cuando la temperatura del agua aumenta, la solubilidad de $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ y $CaCO_3$ decrece, por consiguiente, estas sustancias precipitan al salir del yacimiento formando depósitos. La tabla 3 relaciona los constituyentes primarios del agua de formación.

Tabla 3

Constituyentes primarios del agua de producción

Cationes	Aniones
Hierro (Fe^{3+} y Fe^{2+})	Bicarbonato (HCO_3^-)
Bario (Ba^{2+})	Carbonato (CO_3^{2-})
Sodio (Na^+)	Cloruro (Cl^-)
Estroncio (Sr^{2+})	Sulfato (SO_4^{2-})
Calcio (Ca^{2+})	Hidróxido (OH^-)
Magnesio (Mg^{2+})	Borato (BO_3^{3-})
Radio (Ra^{3+})	Fosfato (PO_4^{3-})
	Bromuro (Br^-)

Fuente. (Torres G. & Martínez P., 2017)

Los contaminantes del agua de formación se asocian al agua de inyección para dar como

resultado un agua producida con cantidades variables de sales disueltas, gases disueltos (CO_2, H_2S), metales pesados, radio y estroncio radiactivo, compuestos fenólicos, petróleo emulsificado, entre otros.

5.5 Sustancias contaminantes en las Aguas de Producción

Los pozos de los yacimientos petrolíferos pueden representar una mezcla de agua de formación, petróleo, aguas acuíferas (subterráneas) y aguas inyectadas. El contenido químico e iónico de las aguas co-producidas es muy variable; depende de factores como los parámetros operativos del pozo, su ubicación y la geología del área (Coonrod et al., 2020), precisamente por los procesos secundarios de interacción agua-roca, como son la disolución de halita (mineral sedimentario – sal de roca), la hidrólisis de silicatos, la albitización (proceso de transformación que sufre el mineral ortoclasa, por pérdida de potasio y ganancia de sodio, convirtiéndose de feldespatos potásicos en sódicos), la precipitación o disolución de minerales de carbonato y la reducción de sulfatos (Birkle et al., 2009).

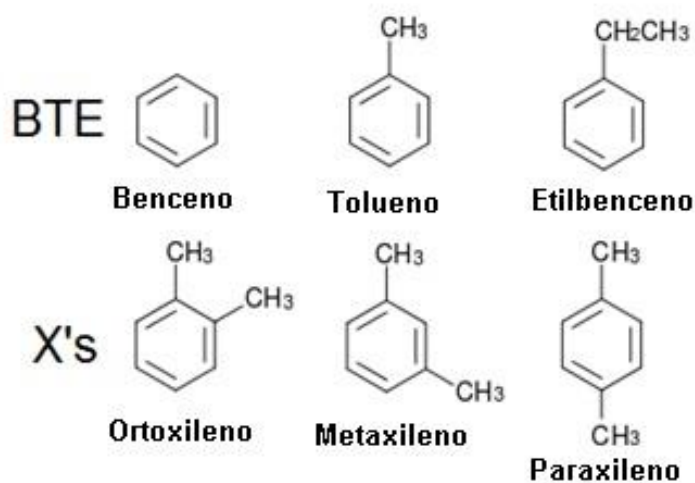
El agua de producción comúnmente contiene microorganismos, componentes orgánicos e inorgánicos (disueltos y dispersos), algunos autóctonos (relacionados con los hidrocarburos y los depósitos) y otros son productos químicos añadidos durante la producción del pozo (inhibidores de incrustaciones y corrosión, rompedores de emulsión, depuradores de sulfuro), o necesarios para mejorar el tratamiento del agua (floculantes) (Dudek et al., 2020). La salinidad del agua y los sólidos disueltos totales (TDS) se correlacionan con la cuenca geológica (juego de lutitas) y la profundidad del pozo (N. A. Khan et al., 2016).

En general, el contenido de sólidos totales disueltos varía de salobre (10.000 mg/L) a casi saturado (>260.000 mg/L) con iones Cl^- , S^{2-} , SO_4^{2-} , siendo los iones dominantes el CO_3^{2-} , y los metales alcalinos y/o alcalinotérreos (Coonrod et al., 2020).

Dentro este grupo de compuestos, las sustancias de mayor peligro para el medio ambiente, se encuentran las fracciones aromáticas de petróleo, como son benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX – Figura 7) y los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), los ácidos orgánicos, fenoles, fenoles alquilados, radionucleidos y los metales (Villa Nova, Robaina, Dutra do Amaral, & Cassella, 2020); esos compuestos se producen naturalmente en las aguas de producción como resultado de su contacto con el petróleo y el medio ambiente sedimentario.

Figura 7

Estructura química de los BTEX



Fuente. (Clayden et al., 2012)

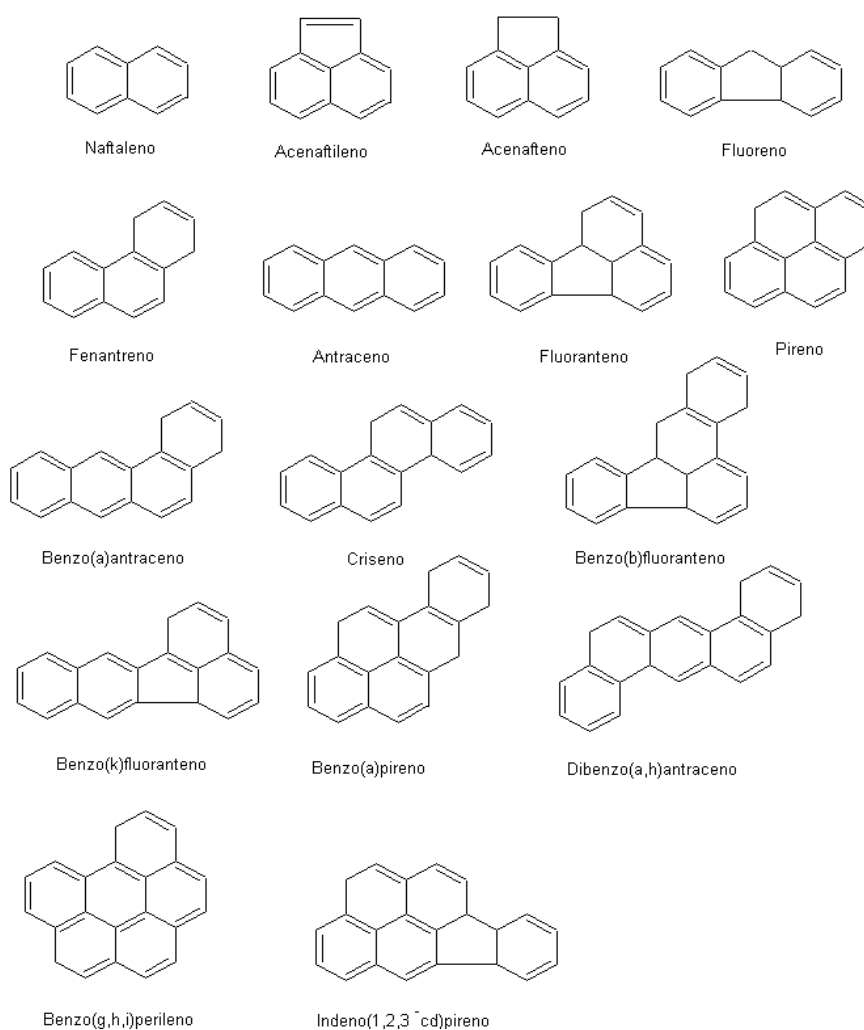
Los BTEX, los HAP, los fenoles, alquilfenoles y ácidos nafténicos son los compuestos orgánicos disueltos en el agua de producción que se consideran de mayor toxicidad, por los efectos biológicos demostrados sobre especies ícticas, como alteraciones de funciones reproductivas y afectaciones de varios biomarcadores químicos, bioquímicos y genéticos (Bakke et al., 2013). Los HAP, cuya estructura química se presenta en la Figura 8, son

lentamente biodegradables y tienen una alta afinidad con el aceite y la grasa, lo que induce a una mayor bioacumulación y efectos agudos y crónicos en los organismos acuáticos tras su descarga.

El agua producida puede contener niveles nocivos de metales pesados y/o materiales radiactivos naturales, lo que aumenta su toxicidad (Strømgren et al., 1995).

Figura 8

Estructura química de los Hidrocarburo Aromático Policíclico



Fuente. (Clayden et al., 2012)

Los metales pesados son de naturaleza tóxica, lo que causa enfermedades graves para la salud de los seres humanos y los animales, incluso en bajas concentraciones. Los riesgos medioambientales asociados al mal manejo del agua en la industria petrolera se deben a su contenido de metales pesados, como Sr, Ba, As, Cd, Cr, Pb, Hg, Se y Ag (entre otros). El Hg representa un mayor riesgo por ser un metal que puede bioacumularse progresivamente en la cadena alimenticia, y para el cual no hay mecanismos suficientes de eliminación en los organismos vivos (Mesa et al., 2018). Estos metales ingresan al ambiente por medio de los vertimientos a cuerpos de agua o al suelo, donde finalmente alcanzan la cadena alimentaria.

En el caso de los materiales radiactivos, éstos son de origen natural, son subproductos inevitables del proceso de producción de crudo, provienen de la descomposición de los minerales que los contienen, y se extraen tanto en forma de gases como de sales disueltas. Predominan como sulfatos de radio (^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) que co-precipitan con escamas de BaSO_4 y SrSO_4 (Chapman et al., 2012). En el gas natural radiactivo recién producido generalmente es almacenado de manera temporal para permitir que la radioactividad natural del radón se descomponga (vida media ^{222}Rn <4 días). Los niveles de radiación en estas aguas se consideran inofensivos para los humanos (Akstinat, 2019).

Durante la producción de petróleo se inyectan aditivos para mantener, ayudar y asegurar la integridad del proceso de producción y las instalaciones. Los aditivos químicos representan <0,20% en volumen, y pueden incluir polímeros reductores de fricción, geles reticulados o de revestimiento, biocidas, tensoactivos e inhibidores de incrustaciones y corrosión (Coonrod et al., 2020). Debido a los múltiples productos químicos que son adicionados a los procesos de extracción de crudo, el manejo y disposición del agua de producción se convierte en un riesgo para el ambiente. Dentro de estos productos se encuentran los antiespumantes a base de fluorosilicona, los biocidas a base de glutaraldehído, formaldehído y sal de fosfonio cuaternario (Kahrilas et al., 2015), los inhibidores de corrosión (aminas etoxiladas y cuaternarias en

alcohol) (Stringfellow et al., 2014), los tensoactivos catiónicos (sal de imidazolina, sal de alquilamonio cuaternario en metanol) (Lester et al., 2015) y los demulsificantes, formados en lo general por fenol, formaldehído, resina etoxilato, mezcla de tensoactivos, resinas de alquilfenol formaldehído oxialquilado y glicoles polioxialquilados en hidrocarburos aromáticos (Henderson et al., 1999). Entre los polímeros, compuestos químicos de alto peso molecular, empleados como floculantes, normalmente se usan las poliacrilamidas (Chaparro Z. & Nariño P., 2019).

Otro tipo de contaminación de las aguas de producción está relacionado con las bacterias reductoras de sulfato, tiosulfato y azufre (SRB) y las bacterias productoras de ácido (APB), las cuales representan un peligro para el ambiente y para la salud humana, debido a la bioproducción de sulfuro de hidrógeno (H_2S) (Akstinat, 2019).

La fuente de alimento de las bacterias proviene de las mismas aguas de producción, de otros contaminantes como hierro, sulfato, nitratos, compuestos orgánicos y polímeros. Las SRB y APB son los principales invasores microbianos en las aguas de producción, la corrosividad generada por estas bacterias radica en su capacidad de producir intracelularmente grandes cantidades de H_2S (gas ácido altamente corrosivo, soluble en agua, donde se comporta como un ácido fuerte) a partir de la utilización desasimilatoria del sulfato (Garnica V., 2016).

Pero dentro de los contaminantes prioritarios presentes en las aguas de producción, se resaltan los iones bario (Ba^{2+}), tóxico para el ser humano y es bioacumulable en las cadenas tróficas (Torres G. & Martínez P., 2017). Los iones bario (Ba^{2+}) presentes en los depósitos líquidos sedimentarios, son liberados a la superficie mediante el proceso de extracción del crudo.

El agua inyectada a los pozos productores [que generalmente contiene iones sulfatos (SO_4^{2-})], se mezcla con el agua de formación [que contiene iones bario (Ba^{2+})], dándose la formación de escamas de sulfato de bario ($BaSO_4$); no obstante el nivel de saturación es un elemento importante que debe controlar la industria petrolera durante el proceso de extracción

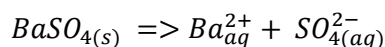
secundaria para regula la velocidad de cristalización del $BaSO_4$ para evitar efectos adversos durante la operación (Ali & Messaoud, 2019).

La concentración de iones bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción depende de las características de cada yacimiento explotado.

Los estudios sobre las interacciones del ion bario (Ba^{2+}) con los demás componentes químicos y/o biológicos presentes en el agua de formación, relacionan las reacciones de iones de bario (Ba^{2+}), estroncio (Sr^{2+}), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y hierro (Fe^{2+} , Fe^{3+}) con iones sulfato (SO_4^{2-}), carbonato (CO_3^{2-}) o sulfuro (S^{2-}) (Coonrod et al., 2020). En la revisión bibliográfica no se encontraron estudios que aborden las combinaciones de iones bario (Ba^{2+}) con compuestos como aceite y grasa, HAP, BTEXs, fenoles o aditivos químicos como biocidas.

El ion bario (Ba^{2+}) como contaminante, en ausencia de cualquier mecanismo de remoción, puede alcanzar un tiempo de residencia en sistemas acuáticos de varios cientos de años (Duperle Y. et al., 2008), especialmente por compuestos como $BaSO_4$ y $BaCO_3$ que no se disuelven bien en el agua. Se considera un elemento perjudicial para los animales y las plantas (Lu et al., 2019).

La constante del producto de solubilidad (Kps) del $BaSO_4$ a 25 °C:



$$K_{ps} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

$$K_{ps} = 1,08 \times 10^{-10}$$

5.6 Características del ion bario

El bario (Ba^{2+}) es un metal alcalinotérreo denso que se encuentra en el Grupo IIA de la tabla periódica (Tabla 4). El elemento metálico bario cristaliza en una estructura cúbica centrada en el cuerpo con átomos de bario solo en los puntos de red, como se muestra en el

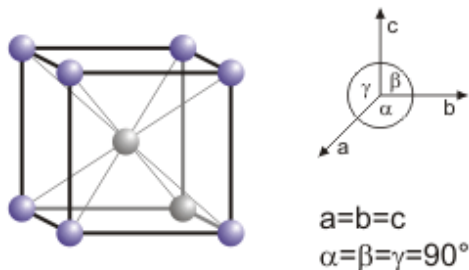
ejemplo de la Figura 9.

Tabla 4

Propiedades del ion bario (Ba^{2+})

Propiedades	Valor
Símbolo	Ba
Vecindad	Metales alcalinotérreos
Número atómico (Z)	56
Grupo	IIA
Periodo	6
Masa atómica relativa (u)	137,33
Densidad, g/cm ³	3,51
Dureza (Mohs)	1,2
Estado de oxidación	2+
Radio covalente A	1,98
Radio atómico A	2,78
Punto de fusión (°C)	727
Punto de ebullición (°C)	1845
Volumen atómico cm ³ /mol	39,24
Potencial de primera ionización, V	5,212
Capacidad específica de calor J g K	0,204
Electronegatividad de Pauling	0,89
Calor de vaporización kJ/mol	142,0
Calor de fusión kJ/mol	7,750
Conductividad eléctrica 10 ⁸ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	0,030
Conductividad térmica W cm ⁻¹ K ⁻¹	0,184
Configuración electrónica	[Xe] 6s ²
Isótopos	¹³⁶ Ba, ¹³⁷ Ba, ¹³⁸ Ba

Fuente. (López P., 2009)

Figura 9*Estructura cristalina cúbica centrada**Fuente.* (Casabó G., 2007)

Con un número atómico de 56 y un peso atómico de 137,3, el ion bario (Ba^{2+}) (registro 7440-39-3 del CAS - *Chemical Abstracts Service*), es el metal más pesado de los alcalinotérreos. Es un elemento que ocupa el decimotavo lugar en abundancia en la naturaleza, representando aproximadamente el 0,04% (G. Nordberg et al., 2001). El elemento libre es un metal blando color plateado se halla en estado sólido a temperatura ambiente, no obstante, debido a que se oxida con facilidad con la humedad del aire, no se encuentra en su forma pura en la naturaleza.

Con altos puntos de fusión (727 °C) y ebullición (1845 °C), este metal es lo bastante activo químicamente para reaccionar con la mayor parte de los no metales: muy reactivo en contacto con agua y alcohol. Su reacción con el agua produce hidróxido y libera hidrógeno (ATSDR, 2007).

El ion bario (Ba^{2+}) se encuentra especialmente en los minerales barita ($BaSO_4$) y witherita o espato pesado ($BaCO_3$), cuyos principales depósitos se localizan en Reino Unido, Italia, República Checa, Estados Unidos y Alemania (G. Nordberg et al., 2001). La barita contiene 65,79% de BaO y la witherita 72% de BaO . El ion bario (Ba^{2+}) también se encuentra naturalmente formando baritina (BaO) y baritocalcita ($BaCa(CO_3)_2$).

El ion bario (Ba^{2+}) y sus compuestos tienen múltiples usos en la industria. El ion bario (Ba^{2+}) se emplea en la fabricación de aleaciones con níquel y en la elaboración de cerámicas, y vidrios; compuestos como $BaSO_4$ tienen utilidad en la fabricación litopón (pigmento en pinturas blancas), papel fotográfico, marfil artificial, entre otros usos (ATSDR, 2007). El $Ba(OH)_2$ se emplea en la industria de lubricantes y pesticidas, en tanto que el $BaCO_3$ se usa en la fabricación de ladrillos, cerámicas, caucho y pinturas. El BaO encuentra utilidad como desecante de gases y disolventes, y para la producción de BaO_2 , agente oxidante útil en la síntesis orgánica (Oskarsson, 2015). En pirotecnia y electrónica se usa el $Ba(NO_3)_2$, y para procesos de curtido y acabado del cuero (entre otros múltiples usos) se destina el $BaCl_2$.

En cuanto a la solubilidad de sus compuestos, el $C_4H_6BaO_4$, $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$ y BaS son relativamente solubles en agua (792, 370, 49 y 89 g/l a 25 °C respectivamente), mientras que el $BaCO_3$ (CAS No. 513-77-9) y el $BaSO_4$ (CAS No. 7727-43-7) tienen una solubilidad en agua muy baja (0,014 g/L a 20 °C y 0,0031 g/L a 25 °C respectivamente). La solubilidad de estos compuestos es mayor en ácidos, por ejemplo: 0,06 g/L de $BaSO_4$ es soluble en HCl al 3% (Oskarsson, 2015).

5.7 Implicaciones en la Salud por efecto del ion bario Ba^{2+}

Los efectos en la salud del ion bario (Ba^{2+}) dependen de la solubilidad de sus compuestos. Es así como los compuestos [$BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$] son sumamente tóxicos, de acuerdo con la clasificación dada por el Reglamento (CE) No 1272 del 2008 del Parlamento Europeo:

Cloruro de Bario y Nitrato de Bario:

- Toxicidad aguda, Categoría 3, Oral: Tóxico en caso de ingestión.
- Toxicidad aguda, Categoría 4, Inhalación: Nocivo en caso de inhalación.
- Irritación ocular, Categoría 2: Provoca irritación ocular grave.

Hidróxido de Bario:

- Toxicidad aguda, Categoría 4, Oral: Nocivo en caso de ingestión.
- Toxicidad aguda, Categoría 4, Inhalación: Nocivo en caso de inhalación.
- Corrosión cutánea, Categoría 1B: Provoca quemaduras graves en la piel y lesiones oculares graves.

La inhalación de los compuestos insolubles ($BaSO_4$) puede producir neumoconiosis (Askarsson, 2015), enfermedad pulmonar que resulta de la inhalación del polvo de sustancias minerales durante un período de tiempo prolongado. Muchos de los compuestos, como el BaS , BaO y $BaCO_3$ pueden producir irritación local en ojos, nariz, garganta y piel. En los humanos el ion bario (Ba^{2+}) ingresa a través de los procesos de ingestión e inhalación, cuando entra a la corriente sanguínea y a los tejidos suaves, se deposita en huesos, constituyéndose en un veneno para las células musculares debido a su acción sobre el músculo cardiaco y las paredes vasculares (Duperle Y. et al., 2008).

La toxicidad de los compuestos del ion bario (Ba^{2+}) depende de su solubilidad. El ion libre se absorbe fácilmente desde el pulmón o el tracto gastrointestinal, pero el $BaSO_4$ permanece esencialmente no absorbido. Después de la absorción, el ion bario (Ba^{2+}) se acumula en el esqueleto y en las partes pigmentadas de los ojos. La exposición aguda o crónica a las sales del ion bario (Ba^{2+}) produce una serie de trastornos, incluida la intoxicación renal, hipertensión y mal funcionamiento cardiaco en experimentación animal (G. F. Nordberg et al., 2007).

Se ha documentado la afectación de poblaciones humanas localizadas en zonas de explotación petrolera como consecuencia de la contaminación del agua de consumo con lodos de perforación impregnados con altas concentraciones de $BaSO_4$ (Pragst et al., 2017).

Los síntomas de la intoxicación aguda por ion bario (Ba^{2+}) generalmente comienzan con efectos en los músculos gastrointestinales, e incluyen náuseas, vómitos, cólico y diarrea, seguidos de síntomas esqueleto-musculares y cardíacos, con estimulación muscular y miocárdica general. El umbral de una dosis tóxica en humanos adultos es de aproximadamente

0,2-0,5 g Ba^{2+} ; 3-4 g Ba^{2+} , y es letal en casos no tratados (Askarsson, 2015). Estas cifras se aplican a la porción absorbida por el intestino.

Estudios previos sobre la distribución tisular del ion bario (Ba^{2+}) en humanos han demostrado que el ion bario (Ba^{2+}) se adhiere principalmente al hueso, músculo, tejido adiposo, piel y tejido conectivo (Den et al., 2019; Dietz et al., 1992). Además, la exposición aguda al $BaCl_2$ y al $BaCO_3$ en el agua potable durante 24 horas resultó en una distribución significativa de ion bario (Ba^{2+}) al corazón, ojos, músculo esquelético, riñón, sangre e hígado en ratas (Mccauley & Washington, 1983). Por lo tanto, estos estudios previos sugieren que la exposición oral crónica a altas dosis de ion bario (Ba^{2+}) produce una distribución del mismo, principalmente al hueso, mientras que la exposición aguda al ion bario (Ba^{2+}) radiomarcado resulta en una distribución ubicua a los tejidos (Ohgami et al., 2012).

En estudios previos (Nguyen D. Thang et al., 2015; Nguyen Dinh Thang et al., 2011) se observaron efectos promotores del cáncer en los queratinocitos precancerosos humanos y la malignidad constitutiva de los queratinocitos HaCaT tras la exposición a una solución de 687 $\mu g Ba^{2+}/L$. La enfermedad de Pa Ping, originaria de la región de Kiating (provincia de Sichuan), China, durante 1930, fue causada por intoxicación debido al consumo de sal contaminada con $BaCl_2$ (Bowen et al., 2010).

La Agencia de Protección Ambiental (en inglés, *Environmental Protection Agency* - EPA) de Estados Unidos, estableció un límite de concentración máxima de iones bario (Ba^{2+}) en el agua potable de 2 mg/L, en tanto que la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la legislación colombiana (resolución 2115) fijó un límite de 0,7 mg/L (OMS, 2006), (Ministerio de la protección social, Ministerio de Ambiente, 2007).

5.8 Ecotoxicidad del ion bario (Ba^{2+})

Estudios ecotoxicológicos realizados en América Latina (Paredes E., 2016) mostraron un

efecto negativo del $BaSO_4$ sobre el crecimiento celular de la microalga epicontinental *Chlorella* sp. (96 horas), que registró una concentración de inhibición media (CL_{50}) de 0,1 g/L y una Concentración Efectiva No Observable (NOEC) de 0,02 g/L. Así mismo, se obtuvo un efecto negativo del ion bario (Ba^{2+}) sobre el crecimiento foliar de la planta terrestre *monocotiledónea* *Z. mays* (10 días) que registró una Concentración Efectiva media (CE_{50}) de 0,0011 g/L y una NOEC de 0,0002 g/L, indicando que existe alto riesgo ecológico del $BaSO_4$ y sus formas solubles.

La toxicidad de las sales de ion bario (Ba^{2+}) se encuentran en función de su solubilidad; las más tóxicas son Cl^- , NO_3^- , OH_2^- y CO_3^{2-} .

En las aguas de producción de la industria petrolera se ha identificado la presencia de ion bario (Ba^{2+}) en concentraciones entre 1,2 y 120 mg/L en los campos del Magdalena Medio, y que en algunas estaciones de recolección de crudo se producen efluentes que son liberados al ambiente con un contenido aproximado de 60 toneladas de iones bario (Ba^{2+}) al año, lo que implica un grave riesgo ambiental, acorde a los estudios que lo han evidenciado. En materia de legislación ambiental, la normatividad nacional establece un valor máximo de bario en aguas naturales de 1,0 mg/L (Decreto 1594 de 1984 del Ministerio de Salud) y no se tienen límites permisibles para el ion bario (Ba^{2+}) en aguas residuales industriales que son dispuestas en cuerpos de aguas o en el suelo, reinyectadas al subsuelo o reusadas para el riego de follajes.

El efecto que tiene el ion bario (Ba^{2+}) sobre los organismos en el ambiente es la inhibición del crecimiento de bacterias, hongos, musgos y algas; el $BaSO_4$ puede reducir la biodisponibilidad y crecimiento de las plantas acuáticas y en concentraciones de 5,8 mg/L puede causar el deterioro de la reproducción en animales acuáticos como también una reducción de su peso promedio (Duperle Y. et al., 2008).

El ion bario (Ba^{2+}) se abre paso en las plantas directamente por el follaje y a través del agua y el suelo y, finalmente, en los animales cuando consumen plantas enriquecidas con iones

bario (Ba^{2+}), cuya fuente de acumulación es el suelo. El principal efecto adverso en las plantas es la inhibición del crecimiento, como resultado del daño a los procesos fisiológicos, citológicos y bioquímicos. No obstante, un estudio reciente con $BaCl_2$ determinó que el nivel umbral crítico en la inhibición del crecimiento de las plantas es bastante variable (Çanlı, 2018).

Çanlı mostró que los iones de bario (Ba^{2+}) a diversas concentraciones (0,05 M, 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M y 1,0 M), expuestos a las semillas de la planta *Lens culinaris Medik* en un intervalo de tiempo fijo (12 horas), causaron anomalías en las células meristemáticas de la planta, como roturas cromosómicas, dispersión cromosómica, cromosoma puente, adherencia cromosómica, cromosoma en anillo. El metal expuesto ha causado la formación de ligandos con proteínas que pueden prevenir la persistencia de iones metálicos en los enlaces cruzados de proteínas de ADN que están involucrados en el proceso de formación de ADN.

El tiempo que el ion bario (Ba^{2+}) permanece en el aire, el suelo, el agua o los sedimentos tras su liberación en estos medios depende de la forma del ion. Los compuestos de bario (Ba^{2+}) que no se disuelven bien en agua pueden permanecer en el ambiente mucho tiempo.

Se ha estudiado la fitodisponibilidad de iones bario (Ba^{2+}) en suelos de cultivos de arroz y muestras de arroz recolectadas en zonas de actividad minera en Dahebian, Tianzhu, provincia de Guizhou, suroeste de China (Lu et al., 2019), cuyos resultados mostraron altas concentraciones de este elemento en los arrozales (entre 518 mg/kg y 65,760 mg/kg) y en los granos de arroz para consumo (0.10 a 3.5 mg/kg). Los estudios de biodisponibilidad y toxicidad del ion bario (Ba^{2+}) en suelos contaminados con $BaSO_4$ (empleando organismos de prueba *Lactuca sativa L.*, *Eisenia fetida*) han determinado que este elemento impacta negativamente en las especies por los datos de pérdida de peso corporal y acumulación de iones bario (Ba^{2+}), que inducen la fitotoxicidad (Lamb et al., 2013).

6. Técnicas de tratamiento del ion bario (Ba^{2+})

En esta sección se documentan las técnicas fisicoquímicas y biológicas para el tratamiento de iones bario (Ba^{2+}) en aguas residuales industriales y en suelos que son receptores de vertimientos de aguas de producción, producto de la revisión bibliográfica.

Al finalizar esta sección (numeral 6.3), se presenta el análisis comparativo de las técnicas documentadas, relacionando las ventajas y desventajas de cada una (Tabla 10).

6.1 Procesos Fisicoquímicos

6.1.1 Extracción No-Dispersiva (END) empleando módulos de fibra hueca

En el año 2008 los investigadores Yaruro, Peña y Escalante publicaron un estudio que buscaba la reducción en la concentración de iones bario (Ba^{2+}) de efluentes líquidos mediante el empleo de módulos de fibra hueca microporosas de polipropileno y DEPHA [Bis-(2-etilhexil) fosfato], un ácido orgánico de alto peso molecular como agente selectivo del ion metálico (Duperle Y. et al., 2008). El objetivo de esta extracción líquido-líquido es la concentración de iones bario (Ba^{2+}) presentes en una disolución acuosa mediante el uso de solventes concentrados por membranas poliméricas. La fase orgánica está constituida por 30% v/v de agente extractante DEPHA, 30% v/v de alcohol isopropílico (IPA) como modificador y 40% v/v de Queroseno como disolvente.

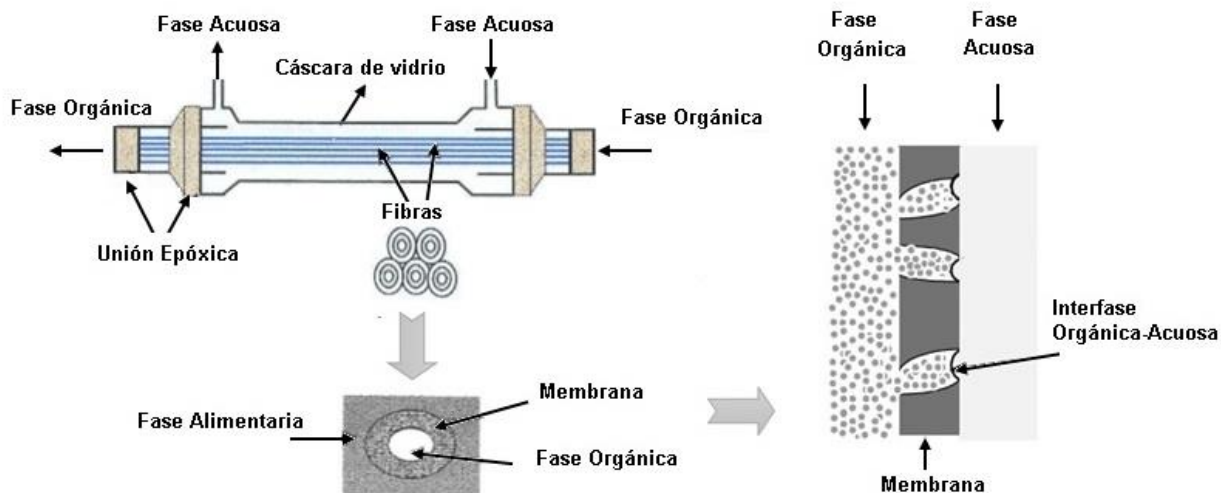
Esta técnica es ampliamente usada para la separación selectiva de metales en medios acuosos, con una variedad de sistemas de membranas como fibra hueca (Kamran H.i et al., 2019).

En la extracción no-dispersiva la fase acuosa que contiene el metal fluye por la parte externa

de las fibras dentro del módulo con la fase orgánica, que circula por el interior de la fibra hueca (Figura 10). El proceso de extracción del metal se da por el contacto directo o indirecto entre dos líquidos inmiscibles: el que contiene el metal disuelto en forma iónica o complejo y el orgánico (Juang & Huang, 2002), donde el metal es transferido a la fase orgánica en forma de complejo extractante-metal, mediante reacción de intercambio iónico.

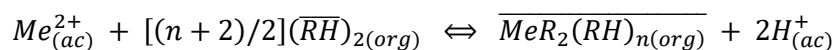
Figura 10

Módulo con fibras huecas microporosas para END



Fuente. (Duperle Y. et al., 2008)

El extractante (agente selectivo del metal) disuelto en la fase en la fase orgánica, reacciona intercambiando su catión por el soluto disuelto, formando un complejo extractante-metal (Figura 11), como se indica en la siguiente reacción:



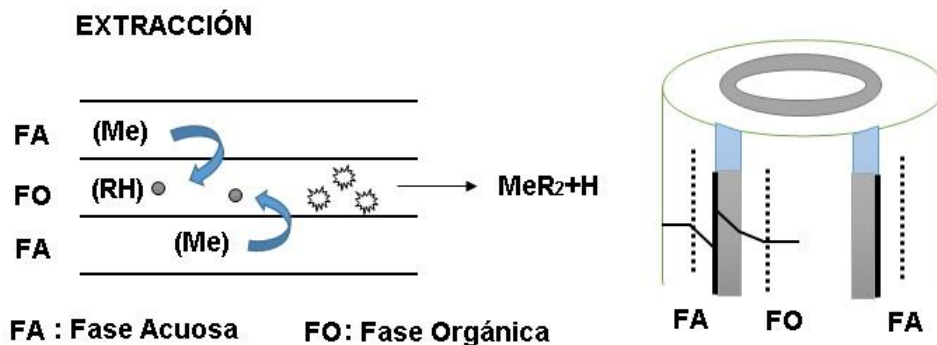
Donde:

M^{+2}	=	Metal de interés
RH	=	Agente extractante
$MR_2(RH)_n$	=	Complejo extractante-metal
H^+	=	Ion desplazado
n	=	Coefficiente estequiométrico

La barra superior indica la especie en la fase orgánica.

Figura 11

Etapa de extracción de la tecnología de Extracción No-Dispersiva



Fuente. (Yaruro R., 2001)

El mecanismo de esta técnica involucra el reemplazo de un protón en el extractante por una carga positiva del metal (W. A. Khan et al., 2020). R puede ser un agente quelante (Ej. β -dicetonas, hidroxioximas) o ácidos orgánicos [Ej. Ácidos carboxílicos, di(2-etilhexilfosfórico), di(2-etilhexilfosfato)] (Juang & Huang, 2002). En la membrana microporosa hidrofóbica, la fase orgánica llena el poro, se expande y sale al otro lado de la membrana (Figura 10).

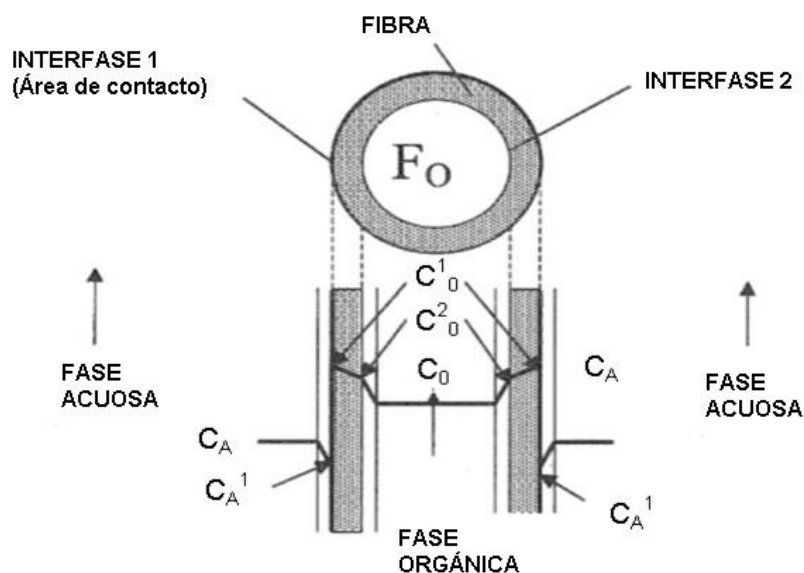
Las fases orgánica y acuosa pueden fluir en un amplio rango de velocidades de flujo (iguales o diferentes), siempre y cuando se conserve la diferencia de presión entre las fases

para mantener estable la interfase (Escalante et al., 1998).

En la etapa de extracción se forman dos interfaces: una entre la fase acuosa de alimentación y las fibras (1) y entre las fibras y la fase orgánica (2) (Figura 12).

Figura 12

Esquema de gradientes de concentración generados en un proceso de extracción con membranas



Fuente. (Duperle Y. et al., 2008)

Los pasos que los investigadores establecieron (Duperle Y. et al., 2008) como mecanismo de transporte del metal de una fase a la otra se resumen a continuación:

- **Difusión del metal desde la fase acuosa de alimentación hasta la interfase acuosa-orgánica.** El flujo del metal por unidad de área de película y tiempo está definido por la ecuación:

$$N_A = K_A (C_A - C'_A)$$

Donde

- K_A = Coeficiente de transporte de materia en la fase acuosa
 C_A = Concentración del metal en la fase acuosa de alimentación
 C_A^1 = Concentración del metal en la interfase

- **Reacción química del metal con el extractante para formar el complejo extractante-metal.** Considerando que la reacción es instantánea se asume que las concentraciones en la interfase (1) C_A^1 y C_O^1 (concentración del complejo extractante-metal en la interfase 1) están en equilibrio.
- **Difusión del complejo extractante-metal desde la interfase orgánica-acuosa (1) a través de los poros de la fibra hasta la pared interna de la fibra (2).** El flujo del complejo extractante-metal (N_M) a través de la fase orgánica que impregna la fibra por unidad de área y tiempo está dado por:

$$N_M = K_M (C_O^1 - C_O^2)$$

Donde

- K_M = Coeficiente de transporte de materia en la fibra
 C_O^1 = Concentración del complejo extractante-metal en la interfase 1
 C_O^2 = Concentración del complejo extractante-metal en la interfase 2
- **Difusión del complejo extractante-metal desde la interfase 2 pared interna de la membrana, hacia el seno de la fase orgánica.** El flujo del complejo extractante-metal desde el punto 2 al seno de la fase orgánica por unidad de área y tiempo está dado por la siguiente ecuación:

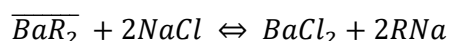
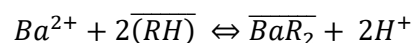
$$N_o = K_o (C_o^2 - C_o)$$

Donde

K_o = Coeficiente de transporte de materia en la fase orgánica

C_o = Concentración del complejo extractante-soluto en el seno de la fase orgánica

La cinética de extracción del ion bario (Ba^{2+}) se describe por la siguiente reacción:



La etapa de contacto es seguida por una de decantación y separación. Del proceso de extracción queda una fase acuosa remanente con una concentración baja de la especie metálica, por lo cual se requiere una etapa de regeneración de la fase orgánica, que consiste en la distribución de las especies extraídas en el disolvente orgánico hacia la fase acuosa de reextracción para su posterior concentración.

El HCl o $NaCl$ se emplea como agente reextractante por su alta capacidad de separar el ion bario (Ba^{2+}) del complejo extractante-metal. Las condiciones de operación de esta metodología se indican en la Tabla 5.

Los resultados obtenidos por los investigadores (Duperle Y. et al., 2008) informan de una eficiencia de remoción del metal del 95% con un tiempo de proceso de 10 horas. La principal ventaja de la técnica es que permite tratar efluentes líquidos industriales con concentraciones de hasta $100 \text{ mg } Ba^{2+}/L$ y se evita la formación de emulsiones como ocurre en los procesos de extracción líquido-líquido tradicionales.

Tabla 5

Condiciones de operación. Extracción de iones bario (Ba^{2+}) con DEPHA y Reextracción no dispersiva

Fase	Parámetro	Nivel de experimentación
	Forma del ion bario (Ba^{2+})	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$
Acuosa de alimentación	Concentración inicial de iones bario (Ba^{2+}) en mg/L	100
	Circulación en el módulo	Carcasa
Etapa de extracción	pH	9
	Volumen (mL)	100
	Caudal (mL/min)	3,6
	Velocidad (cm/s)	4,5
	Composición	30% DEPHA-30% IPA-40% Queroseno
Orgánica	Concentración inicial de iones bario (Ba^{2+}) en mg/L	0
	Circulación en el módulo	Interior de la fibra
Etapa de Extracción	pH	2,3
	Volumen (mL)	50
	Caudal (mL/min)	2,8
	Velocidad (cm/s)	3,5
	Composición	HCl
Acuosa de Reextracción	Concentración inicial de iones bario (Ba^{2+}) en mg/L	0
	Concentración molar (M)	1 y 2,5
Etapa de Reextracción	Circulación en el módulo	Carcasa
	pH	1 y 1,5
	Volumen (mL)	100
	Caudal (mL/min)	3,8
	Velocidad (cm/s)	4,5
	Composición	30% DEPHA-30% IPA-40% Queroseno
Orgánica	Concentración inicial de iones bario (Ba^{2+}) en mg/L	95
	Circulación en el módulo	Interior de la fibra
Etapa de Reextracción	pH	2
	Volumen (mL)	50
	Caudal (mL/min)	2,8
	Velocidad (cm/s)	3,25

Fuente. (Yaruro R., 2001)

La desventaja radica en los costos de operación de la técnica, lo cual implica la construcción de módulos a gran escala para el tratamiento de grandes volúmenes de aguas de producción al día, y el volumen de DEPHA, alcohol isopropílico y Queroseno requerido para la fase orgánica. Adicional a ello, la disposición final del producto precipitado y de la fase acuosa orgánica que se desecha.

6.1.2 Proceso de coagulación/floculación con policloruro de aluminio

En 2015 un estudio evaluó una alternativa para la remoción de iones bario (Ba^{2+}) y compuestos fenólicos de las aguas de producción de una empresa petrolera (Caro, 2015) en jurisdicción del municipio de San Alberto, Cesar (Colombia).

La técnica se basó en la formación de un compuesto de iones bario (Ba^{2+}) en presencia de iones SO_4^{2-} llamado PS (precipitación por sulfato), a partir del principio de coagulación/floculación, empleando un producto químico comercial a base de policloruro de aluminio - PAC ($Al_2(OH)_3Cl$) como secuestrante y acelerador de la sedimentación. El PAC es un floculante ampliamente usado en tecnologías de tratamiento de aguas residuales para procesos de coagulación / floculación para la eliminación de analitos de interés (Venditti et al., 2018), (Kvant et al., 1996).

Mediante ensayos de jarras se logró determinar que para una concentración de alimentación de $800 \text{ mgBa}^{2+}/L$, una dosificación del producto de 1200 mg/L y un tiempo estimado de 30 horas para asegurar la completa precipitación de iones bario Ba^{2+} , se obtiene una remoción del 92%. Los requisitos de operación del sistema para las condiciones adecuadas de tratamiento se relacionan en la Tabla 6.

Tabla 6*Datos del diseño del sistema de tratamiento*

Característica	Valor
Cantidad estimada de $Al_2(OH)_3Cl$	5500 kg
Concentración recomendada del secuestrante	800 mg/L
Dosificación	30 gal/día
Caudal de alimentación máximo estimado	2 L/s
Periodo de estabilización de precipitación de iones bario (Ba^{2+})	800 mg/L / 15 días
Periodo de saturación de precipitación de iones bario (Ba^{2+})	120 mg/L / 5 días

Fuente. (Caro, 2015)

El tratamiento se implementó con éxito en el sistema de tratamiento de las aguas de producción de la estación de recolección de crudo Santa Lucía (Cesar – Colombia) (Caro, 2015), con adición directa de la solución secuestrante a la piscina de tratamiento por medio de bombeo, con tiempos de precipitación efectiva entre 18 y 24 horas, para una estabilización del sistema de tratamiento de 15 días.

El mecanismo de esta técnica se basa en el principio de la precipitación química, que es un proceso compuesto de tres pasos: coagulación, floculación y sedimentación. Este estudio demuestra que el tratamiento con $Al_2(OH)_3Cl$ que contiene el producto comercial, después de un paso preliminar de precipitación con un producto a base de SO_4^{2-} , se mejora la eficiencia en la eliminación iones bario (Ba^{2+}).

La función del $Al_2(OH)_3Cl$ es coagular y acelerar la sedimentación de sólidos en la suspensión modificando el potencial zeta de los líquidos a tratar, neutralizando las fuerzas de repulsión (Reyes Castro & Carvajal Suescún, 2016). Debido a la polimerización de su molécula, permite una alta captación de contaminantes, además de que permite trabajar en un amplio

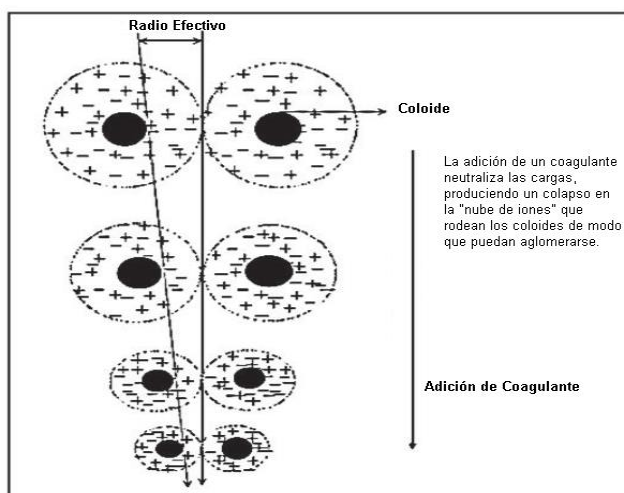
rango de pH (6-9 unidades) (Pancca P., 2016). La precipitación química engloba tres pasos básicos: coagulación, floculación y sedimentación.

Los productos coagulantes buscan (Figura 13):

- Desestabilizar las partículas, permitiendo su interacción
- Suscitar la agrupación de las partículas para permitir la floculación.

Figura 13

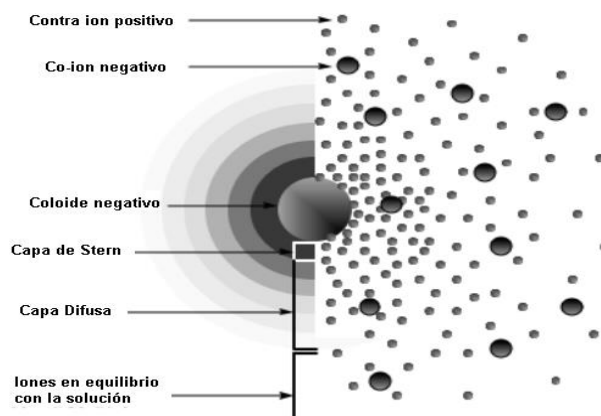
Desestabilización y aglomeración de coloides



Fuente. (Jiménez & Medina, 2017)

Para el mecanismo de coagulación se hace necesario alterar la fuerza iónica mediante la adición de sales de aluminio que provoque dicho fenómeno, que se considera como el resultado de la acción de cuatro mecanismo (Pancca P., 2016):

- Compresión de doble capa difusa (Figura 14)
- Adsorción y neutralización de la carga
- Incorporación o barrido
- Adsorción y formación del puente químico.

Figura 14*Doble capa de un coloide**Fuente.* (Jiménez & Medina, 2017)

Las ventajas que engloba este tratamiento es su eficacia en la remoción del metal y que no requiere la implementación de instalaciones o equipos adicionales a los que normalmente tiene un sistema de tratamiento de aguas residuales de cualquier estación petrolera. La desventaja principalmente se centra en la adquisición del producto químico, la cantidad que se requiere para su dosificación y el volumen de lodo producido, el cual contiene el ion bario (Ba^{2+}) en sus formas insolubles precipitadas, el cual requiere un tratamiento adicional.

6.1.3 Precipitación con exceso de iones sulfato y ablandamiento químico

La técnica considera la adición discontinua de un exceso de SO_4^{2-} (semillas preparadas a partir de cristales de $BaSO_4$ envejecidos en solución de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y $NaCl$), como un medio para reducir la concentración de iones bario (Ba^{2+}) en una solución salobre por precipitación y con ello agotar la sobresaturación de $BaSO_4$ (Ronquim et al., 2018) para mejorar la precipitación del analito por efecto de iones comunes. Para el exceso de SO_4^{2-} se espera un tiempo de

inducción de algunas horas; a medida que aumenta el exceso de SO_4^{2-} la precipitación continúa en unos pocos minutos.

En la termodinámica de la precipitación, la relación de sobresaturación (S) representa la fuerza impulsora para el proceso de precipitación. En una solución que contiene $BaSO_4$, S puede calcularse por la siguiente ecuación, donde:

$$S = \sqrt{\frac{\gamma + [Ba^{2+}]\gamma - [SO_4^{2-}]}{K_{ps}}}$$

$$S = \sqrt{\frac{{}^aBa^{2+a} SO_4^{2-a}}{{}^aBa^{2+}, eq^a SO_4^{2-a}, eq}}$$

- Los paréntesis indican la concentración molar iónica.
- γ es el coeficiente de actividad.
- K_{ps} representa el producto de solubilidad termodinámica del $BaSO_4$, $K_{ps BaSO_4} = 1,08 \times 10^{-10}$.
- "a" es la actividad
- Los subíndices "eq" se refieren al equilibrio termodinámico (S = 1).

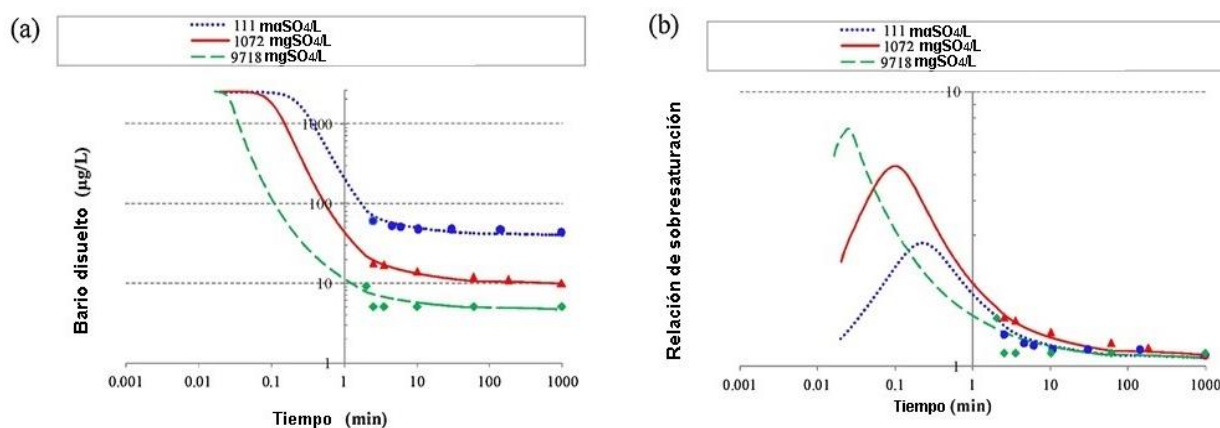
La actividad de los iones libres de Ba^{2+} y SO_4^{2-} en solución que es requerida en esta ecuación (Öncül et al., 2005), depende de las concentraciones de las otras especies en solución, tales como iones y complejos.

En la Figura 15 se observa un tiempo de inducción de algunas horas para una relación de sobresaturación nominal inicial S de 7,15 o inferior (exceso de 1072 $mgSO_4/L$ o inferior). Al aumentar S a 8,7 (9716 $mgSO_4/L$), la nucleación primaria y el crecimiento de cristales se producen en pocos minutos, permaneciendo un S residual de 3 aproximadamente durante unas pocas horas. Al adicionar o sembrar $BaSO_4$, la sobresaturación residual de iones bario (Ba^{2+}) se reduce en pocos minutos de reacción. Para una concentración de 1 g/L de $BaSO_4$ queda un S residual de 1,1 [Figura 15 (a)] durante algunas horas, mientras que para 10 g/L se alcanza el

equilibrio en pocos minutos [Figura 15 (b)]. En precipitaciones con una concentración inicial de SO_4^{2-} de 111 mg/L (S de 7,7) es suficiente para acercar el sistema al equilibrio en 2,5 minutos. La concentración inicial de iones bario (Ba^{2+}) para esta técnica se probó dentro del rango de 300 a 400 $\mu\text{g/L}$.

Figura 15

Simulación de precipitación de iones bario (Ba^{2+}) por crecimiento de semillas para concentraciones nominales de sulfato



Nota. La figura (a) muestra la concentración de iones de bario (Ba^{2+}) y la figura (b) indica la relación de sobresaturación.

Fuente. (Ronquim et al., 2018)

Aunque esta técnica busca reducir la concentración de iones bario (Ba^{2+}) en aguas industriales salobres antes de ingresar a un proceso de desalinización para operaciones de tratamiento con membranas (ósmosis inversa o la electrodiálisis inversa) (Sanciolo et al., 2012), cuyos requerimientos son aguas con concentraciones inferiores a 15 $\mu\text{g/L}$ para evitar la formación de incrustaciones de $BaSO_4$. Por ello, la sobresaturación de la solución de alimentación debe ser lo más baja posible para alcanzar la eliminación de estos iones.

El ablandamiento químico es un proceso que funge como un factor adicional y previo al tratamiento. Para ello se emplea $CaCO_3$ y una base que sirva para aumentar el pH de la solución, con lo cual se consigue disminuir la solubilidad del $CaCO_3$ y así inducir la precipitación del mismo junto con los iones bario (Ba^{2+}) mediante un proceso de sorción como la sustitución isomórfica dentro de la red cristalina de $CaCO_3$, o mediante adsorción (Reeder, 1996). Este proceso requiere una posterior acidificación de la solución, una vez se hayan separado los sólidos, para evitar la formación de incrustaciones de $CaCO_3$.

6.1.4 Empleo de carbón activado

La fibra de carbón activado es un excelente material adsorbente microporoso, con una amplia utilidad en procesos de descontaminación de aguas (W. A. Khan et al., 2020). Comúnmente, el carbón activado puede prepararse a partir de diversos materiales, como fibras carbonáceas y sintéticas (rayón, resina fenólica, poliacrilonitrilo) y materiales vegetales.

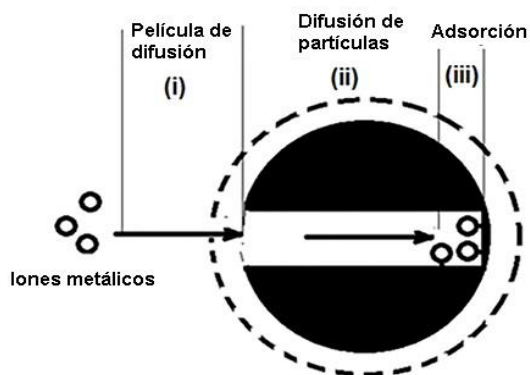
Un reciente estudio (Kaveeshwar, Kumar, et al., 2018) empleó carbón a partir de cáscara de pacana (desecho agrícola de un fruto seco - nuez) de una especie de nogal originario de América del Norte, para la eliminación de iones bario (Ba^{2+}) presentes en aguas residuales, teniendo en cuenta que dicho material tiene unas propiedades específicas adecuadas para la retención de iones metálicos, con una superficie específica alta de $1517 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

La capacidad máxima de adsorción de iones bario (Ba^{2+}) alcanzada por el carbón preparado es de $3,33 \text{ mg/g}$. La adsorción de los iones bario (Ba^{2+}) tiende a seguir una cinética de pseudo-segundo orden con un factor de correlación alto (99,8% y 98%). Basado en el modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris, la difusión intrapartícula no es el paso limitante de la velocidad, lo es la difusión externa de la película (quimiosorción) o el proceso de adsorción (Figura 16).

Los estudios de (Kaveeshwar, Kumar, et al., 2018) y (Kaveeshwar, Ponnusamy, et al., 2018) determinaron que la adsorción es de naturaleza química y es espontánea, según las estimaciones de energía libre de Gibbs. Los datos de equilibrio se analizaron usando las isothermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin. Los datos experimentales arrojaron ajustes excelentes para el modelo de Langmuir, en comparación con otros modelos.

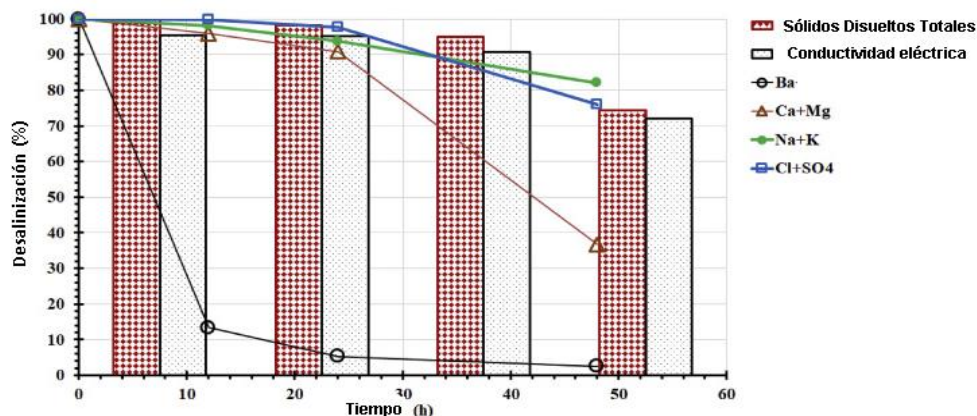
Figura 16

Mecanismo de absorción para la remoción de iones bario (Ba^{2+}) en solución acuosa por PSBAC



Fuente. (Kaveeshwar, Kumar, et al., 2018)

El biocarbón preparado a base de paja de arroz también ha sido implementado para la absorción iones bario (Ba^{2+}) en aguas salinas (30.000 mg/L de Sólidos Disueltos Totales) (Younis et al., 2020). Los factores relevantes identificados para este estudio se relacionan con el tiempo de contacto prolongado (12-48 horas) y un pH alto (7-9 unidades) para mejorar la eliminación este elemento en la superficie del biocarbón cargado negativamente (valor de potencial zeta de - 50,3 mV). Los resultados de la evaluación de rendimiento indican una reducción del contenido de sales en aproximadamente un 25,7% y 97,5% de iones bario (Ba^{2+}) (Figura 17).

Figura 17*Rendimiento de desalación del biocarbón**Fuente.* (Younis et al., 2020)

El uso de biomasa residual como materia prima para la producción de biocarbón como mecanismo de tratamiento de aguas residuales encaminado a la eliminación de iones metálicos, ha sido ampliamente documentado. Se citan los estudios de (Queiroz et al., 2020), quienes elaboraron carbón activado a partir de relaves de biomasa amazónica (semilla del fluto acai) para la reducción de iones Pb^{2+} , Fe^{2+} y Mg^{2+} en aguas; también lo hay producido a partir de la piel del melón para eliminar iones de metales pesados (iones Cr^{3+} y Zn^{2+}) de los efluentes de la minería en las industrias de baldosas y galvanoplastia (Yunus et al., 2020), así como los preparados a partir de los desechos de bambú (Zhang et al., 2014), mazorca de maíz (Qu et al., 2015), entre otros.

6.1.5 Remoción por procesos fotocatalíticos

Los procesos de oxidación avanzados que emplean fotocatalisis heterogénea han surgido como una tecnología potencial para la reducción de la contaminación asociada con diversas


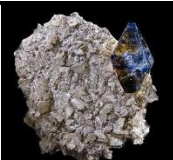

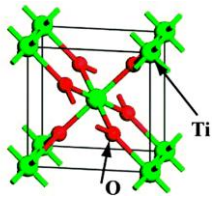
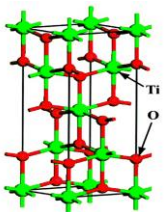
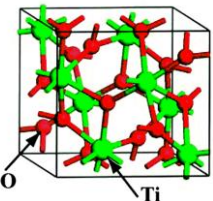
sustancias orgánicas e inorgánicas, haciendo especial hincapié en el tratamiento de iones metálicos en aguas residuales industriales, con procesos utilizan semiconductores como TiO_2 , SnO_2 , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnO y $CdSe$ (Kanki et al., 2004; Souza et al., 2016; Valari et al., 2015).

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más utilizados como catalizadores en estos procesos, por cuenta de su naturaleza no corrosiva, no tóxica, alta fotoactividad, alta fotoestabilidad y naturaleza económica.

El TiO_2 se presenta en tres polimorfos distintos: rutilo, anatasa y brookita (Tabla 7); no obstante dadas las estructuras cristalinas de anatasa y rutilo, son las que se utilizan comúnmente como fotocatalizador, aunque para la mayoría de las reacciones, la forma de anatasa muestra una mayor actividad fotocatalítica (Tanaka et al., 1991).

Tabla 7

Propiedades de los polimorfos del TiO_2

Propiedad	Polimorfo de TiO_2		
	Rutilo	Anatasa	Brookita
			
Sistema cristalino	Tetragonal, clase ditetragonal dipiramidal	Tetragonal, clase ditetragonal dipiramidal	Ortorrómico
Estructura cristalina			
Dureza (escala de Mohs)	6-6,5	5,5-6	5,5-6

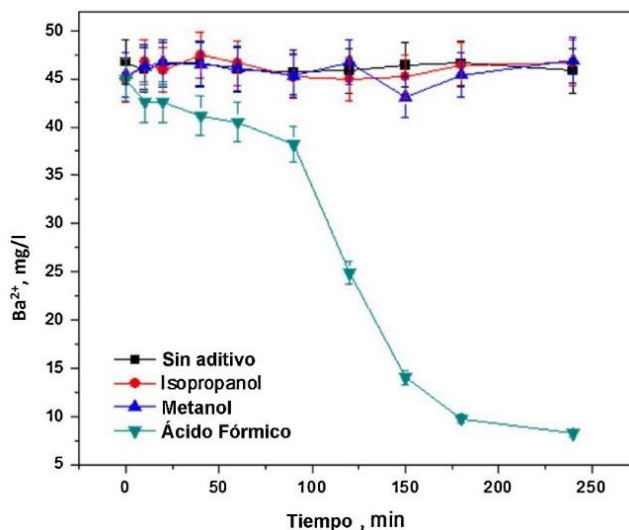
Fuente. Elaboración propia

Teniendo en cuenta dichas propiedades, en el 2018 un grupo de investigadores (Fontana et al., 2018) analizaron la aplicación de TiO_2 en diferentes formas (anatasa, P_{25} , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5) para alcanzar la reducción de iones bario (Ba^{2+}) por proceso de fotocatalisis en aguas.

Los factores analizados (presencia de aditivos, pH, cantidad de catalizador, efecto de compuestos inorgánicos, adsorción, fotólisis, tipo de catalizador, aditivos y el tiempo de contacto del aditivo/catalizador) determinaron que en presencia de aditivo (ácido fórmico) en un medio neutro-básico, y con el uso de TiO_2 como anatasa, se logró una reducción superior al 90% después de 120 minutos de tiempo de reacción (Figura 18).

Figura 18

Efecto de los aditivos en la reducción de iones bario (Ba^{2+}) en solución

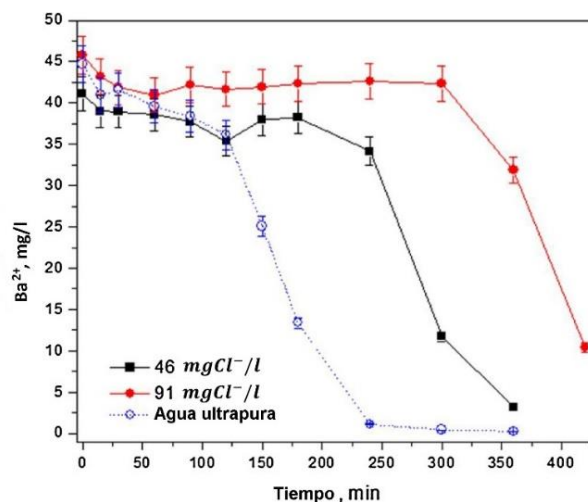


Fuente. (Fontana et al., 2018)

La presencia de iones cloruro genera un aumento significativo en el tiempo de eliminación de iones bario (Ba^{2+}) (Figura 19), siendo una desventaja para el tratamiento de aguas de producción.

Figura 19

Efecto de iones cloruro sobre la reducción de iones bario (Ba^{2+}) en solución



Fuente. (Fontana et al., 2018)

6.2 Procesos Biológicos

6.2.1 Uso de Asociaciones Microbianas Estratificadas (AME)

Las esteras microbianas se encuentran en la naturaleza como comunidades estratificadas de cianobacterias y bacterias, pero pueden cultivarse a gran escala y manipularse para una variedad de funciones (Bender & Phillips, 2004). Estas características se aprovechan en el estudio de investigadores de Ecopetrol (Mogollón et al., 1996), quienes mediante el empleo de cultivos mixtos de cianobacterias, bacterias oxidadoras de sulfuro coloreadas - BSC y no coloreadas - BSNC (obtenidas por enriquecimiento selectivo de muestras de aguas de producción), lograron la remoción de iones bario (Ba^{2+}) de aguas industriales.

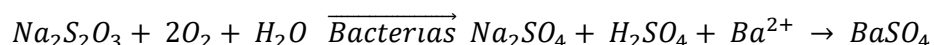
Las asociaciones microbianas, caracterizadas por su diversidad y resistencia, son comunidades cohesivas heterogéneas y laminadas, compuestas por un consorcio de bacterias dominadas por cianobacterias fotoautótrofas (algas verdes azuladas), que pueden ser fotoautótrofas anoxigénicas y reductoras de azufre (Migahed et al., 2017). Las esteras

microbianas tienen la capacidad de inmovilizar el metal, secuestrando o precipitando el metal por procesos de absorción superficial o acondicionando el ambiente químico circundante, bioconcentrando así el metal en un pequeño volumen. Los contaminantes orgánicos se degradan y pueden estar completamente mineralizados (Bender & Phillips, 2004).

Esta remoción, en caso de los iones bario (Ba^{2+}), está dada por procesos de biosorción y por la formación de complejos de baja solubilidad como S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y polifosfatos.

Los ensayos realizados por los autores (Mogollón et al., 1996) se dieron en microcosmos (laboratorio) y biorreactores continuos (pilotos) inoculados con las AME maduras (cuatro a seis semanas de crecimiento), con la adición de una fuente de azufre reducido $Na_2S_2O_3$. En microcosmos el tratamiento de las muestras se dio por incubación en cámara iluminada durante 24 horas en agitación longitudinal (150 ciclos), mientras que en biorreactores (empacados con carbón mineral, arena, grava y material vegetal) el tiempo de residencia fue de 30 horas y el tratamiento se efectuó durante 10 días.

La reducción de iones bario (Ba^{2+}) está dada por la reacción:



La inmovilización de iones bario (Ba^{2+}) se optimiza por la bioacumulación con BSNC, el cual oxida el $Na_2S_2O_3$ [fuente de energía apropiada por su alta solubilidad (Hu et al., 2020)] y precipita el ion bario (Ba^{2+}) como $BaSO_4$. La acumulación del iones bario (Ba^{2+}) dentro de la asociación también se da por diferencias de cargas entre el metal en solución y la pared celular de la biomasa.

Los resultados reportan una eficiencia de remoción de iones de (Ba^{2+}) del 95%, valor que asciende a 98% cuando se agregan bacterias oxidadoras de azufre a las AME, con concentraciones iniciales de 8 a 50 gBa^{2+}/L .

6.2.2 Filtro biológico - Manglar

Las especies de manglares, además de ser proveedores de servicios ecosistémicos en el mundo, son un medio eficaz en la reducción de la contaminación por metales gracias a la capacidad de las halófitas para secuestrarlos en sus tejidos, dependiendo del metal, las características físico-químicas del sedimento, las especies vegetales, la producción de biomasa, entre otros aspectos (Rajaram et al., 2020).

Aprovechando las propiedades biológicas de los manglares en el control de la salinidad de las aguas, investigadores de Ecopetrol S.A (Grosso et al., 2000; Grosso V et al., 1996) desarrollaron pilotos con siembras de áreas durante 12 meses en un bajo inundable que funge como punto de vertimiento (depósito) de aguas de producción. Para ello emplearon tres especies de mangle (*Rhizophora Mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans*) que presentan alta capacidad de absorción de metales pesados.

El manglar se desarrolló en un medio dominado por las características fisicoquímicas relacionadas en la Tabla 8. En el suelo (sedimento) la concentración de iones bario (Ba^{2+}) se mantuvo entre 20 y 700 g/m³.

Los iones bario (Ba^{2+}) presentes en la solución, son quelados o inmovilizados en el sedimento por la materia orgánica y por el microambiente desarrollado por las raíces del mangle, que al oxidar el sedimento, contribuyen junto con los sulfuros, en la formación de precipitados de $BaSO_4$.

Entre los mecanismos de transformación o eliminación de estos contaminantes se tienen la sedimentación, precipitación, transformación química, adsorción, cambio iónico en la planta, biodegradación del sustrato, rompimiento, transformación y asimilación de nutrientes (Peña S. et al., 2013).

Tabla 8*Características fisicoquímicas del agua para el desarrollo del Manglar*

Parámetro	Unidad	Valores máximos
pH	Unidad	3,8 – 6,8
Oxígeno disuelto	mgO ₂ /L	1 – 5,9
Conductividad	uS/cm	83000
Cloruros	mg/L	30000
Bario	mg/L	57

Fuente. (Grosso V et al., 1996)

La presencia de iones bario (Ba^{2+}) en los tejidos vegetales analizados por los investigadores indica que fueron atrapados y conducidos al interior de las especies mangle por procesos activos de intercambio iónico, partiendo del hecho de que este metal no es un elemento esencial en las plantas y su forma de penetración en ella no obedece a un transporte pasivo (difusión).

Al tener el ion bario (Ba^{2+}) una similitud con el catión calcio (Ca^{2+}) y un poder intercambiador mayor (comparado con otros iones mono y bivalentes), se facilita su absorción cuando se encuentra en forma de ion o de sal ionizada (su forma insoluble - $BaSO_4$ - no es incorporada por las especies vegetales) (Grosso V et al., 1996). La tabla 9 resume los resultados del experimento en época de verano.

El *R. mangle* bioacumuló la mayor cantidad de iones bario (Ba^{2+}). La supervivencia de las especies al final del estudio fue mayor del 75,5% y fitopatológicamente no se evidencian signos de estrés físico (defecto o exceso de luz, bajas o altas temperaturas), químico (exceso de ciertos iones, cambios osmóticos) y/o biológicos (infecciones por hongos, bacterias), ni manifestaciones de deficiencias nutricionales (Grosso et al., 2000).

Tabla 9

Acumulación de iones bario (Ba^{2+}) en tejidos vegetales de manglar (mg/kg)

Especie / Parte	<i>R. mangle</i>		<i>A. germinans</i>		<i>L. racemosa</i>	
	Concentración Inicial	Concentración Final	Concentración Inicial	Concentración Final	Concentración Inicial	Concentración Final
Raíz	0,001	225	0,002	23	N.D.	230
Tallo	0,003	325	0,002	49	N.D.	131
Hojas	N.D.	33	0,005	150	0,001	110

N.D. = No Detectado

Fuente. (Grosso V et al., 1996)

Otros estudios (Bastakoti et al., 2019) han determinado que los sedimentos de manglares tienen una capacidad inherente para secuestrar trazas de metales debido a su riqueza en materia orgánica y condiciones anóxicas. Los árboles de mangle juegan un papel clave en el equilibrio de la materia orgánica y la dinámica de los metales traza.

6.2.3 Filtro biológico - Lagunas y estanques

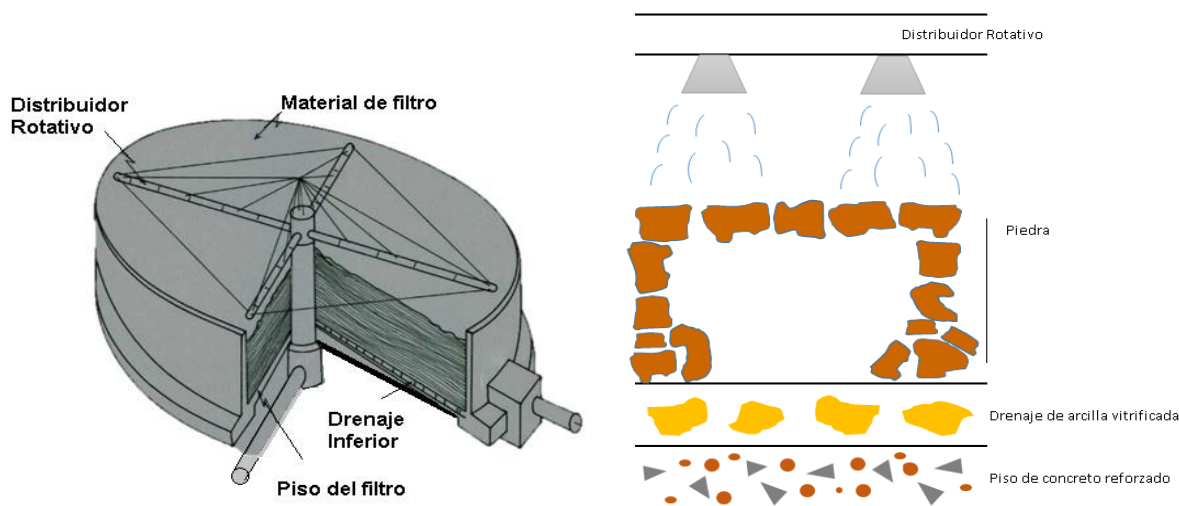
Los filtros biológicos, dentro de los cuales se clasifican las lagunas y estanques construidos con medios biológicos (microorganismos), han sido ampliamente estudiados como mecanismos biológicos de tratamiento de aguas residuales. La puesta en marcha de un humedal para el manejo de las aguas de producción de un campo petrolero fue ejecutada con éxito para la eliminación de materia orgánica y sales disueltas (Díaz C. & Zamora C., 2013), metales pesados por medio de estanques de estabilización continuo seguido de un filtro de arena intermitente (Shpiner, Vathi, et al., 2009) y el tratamiento de la Demanda Química de Oxígeno, Aceites y Grasas mediante estanques de estabilización de desechos (Shpiner, Liu, et al., 2009).

No obstante, Medina y Silva (Medina L. & Silva P., 1993) emplearon filtros percoladores en las lagunas de estabilización de estaciones petroleras para la remoción de iones bario (Ba^{2+}).

Los filtros percoladores consistentes en columnas compuestas por diversos tipos de medios filtrantes, como guijarros, roca triturada de diversos diámetros (Figura 20) y biomasa (bacterias aeróbicas, anaeróbicas, facultativas, hongos y protozoos), mostraron una disminución del 64% de iones bario (Ba^{2+}) a los ocho días de iniciado el proceso, pasando de 30 mg/L en promedio hasta 4,9 mg/L. Esta técnica requiere de un proceso de sedimentación final para el atrapamiento del fango bacteriano que se descarga periódicamente del filtro.

Figura 20

Diseño de un filtro percolador



Fuente. (Medina L. & Silva P., 1993)

Los microorganismos interactúan con metales tóxicos y median su eliminación a través de diferentes procesos como bioacumulación, biosorción y reducción enzimática (Dermou et al., 2007). Entre las especies bacterianas asociadas con el filtro están las *Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas* y *Alcaligenes*. En condiciones adversas al crecimiento

prevalecen las formas filamentosas como *Sphaerotilus natans* y *Beggiatoa*, y zonas bajas del filtro se ubican las bacterias nitrificantes, como *Nitrosomonas* y *Nitrobacter*. No obstante, los iones bario (Ba^{2+}) ejercen un efecto negativo sobre el desarrollo bacteriano.

6.2.4 Fitorremediación

La disposición de aguas de producción en los suelos pueden convertirse en un problema ambiental, principalmente en suelos inundados, teniendo en cuenta que en tales medios, las condiciones anóxicas predominantes favorecen la actividad de las bacterias reductoras de SO_4^{2-} , algunas de ellas capaces de obtener SO_4^{2-} de la barita, lo que culmina en la liberación de iones bario (Ba^{2+}), generando un posible transporte de este analito al agua subterránea (Moreira de C. et al., 2019). Por ello, las macrófitas acuáticas se consideran filtros biológicos tolerantes que realizan la depuración de los medios, acumulando metales disueltos y toxinas en sus tejidos, efectuando su remoción y/o inmovilización a un menor costo de operación (Pilon-Smits, 2005).

Entre los estudios sobre los beneficios de la fitorremediación en la eliminación de metales pesados (Lima M. et al., 2014; Vardanyan & Ingole, 2006), se destaca el trabajo de los investigadores sobre la implementación de cultivos de macrófitas acuáticas como un tratamiento eficaz en la reducción de la concentración de iones bario (Ba^{2+}) de suelos inundados con fluidos de perforación de la industria del petróleo y el gas (Moreira de C. et al., 2019).

Los cultivos se establecieron como monocultivos (E, C y T); cultivos intercalados dobles (EC, ET y CT) y triple cultivo intercalado (TEC), donde las siglas corresponden a los macrófitos *Eleocharis acutangula* (E), *Cyperus papyrus* (C) y *Typha domingensis* (T). Se evaluó: tamaño de la planta, rendimiento de biomasa y concentración de iones bario (Ba^{2+}) en suelo/raíces (factor de translocación e TF), así como la masa de iones bario (Ba^{2+}) sobre suelo/ raíces

(factor de translocación de masa e mTF).

La capacidad de fitoextracción de las plantas en un proceso de fitorremediación se estima determinando el factor de translocación (TF) - calculado como la relación entre la concentración del metal en la biomasa aérea y la concentración del metal en las raíces - y el factor de translocación de masa (mTF) – deducido con base en la masa total de iones bario (Ba^{2+}) acumulado en cada parte de la planta (Cleyton de Castro R. et al., 2018), de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$TF = \frac{[Ba]_{a\acute{e}rea}}{[Ba]_{ra\acute{i}ces}}$$

$$mTF = \frac{mBa_{a\acute{e}rea}}{mBa_{ra\acute{i}ces}}$$

Donde:

TF = factor de translocación

mTF = factor de translocación de masa

[Ba] = concentración de iones bario (Ba^{2+}) en una parte específica de la planta (raíz o aérea), en mg/kg

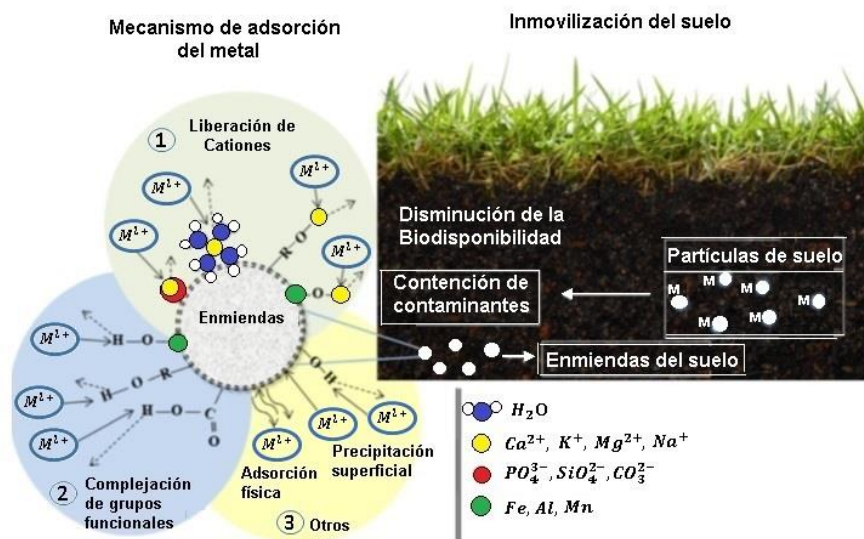
mBa = masa de iones bario (Ba^{2+}) en una parte específica de la planta (raíz o aérea), en mg.

De acuerdo con los autores (Moreira de C. et al., 2019), la capacidad de fitoextracción muestra resultados más confiables con el factor de translocación de masa.

El mecanismo de adsorción del metal en todo proceso de fitorremediación, donde los efluentes contaminados son depositados en el suelo, sigue el proceso mostrado en la Figura 21.

Figura 21

Mecanismo de adsorción del metal en suelos



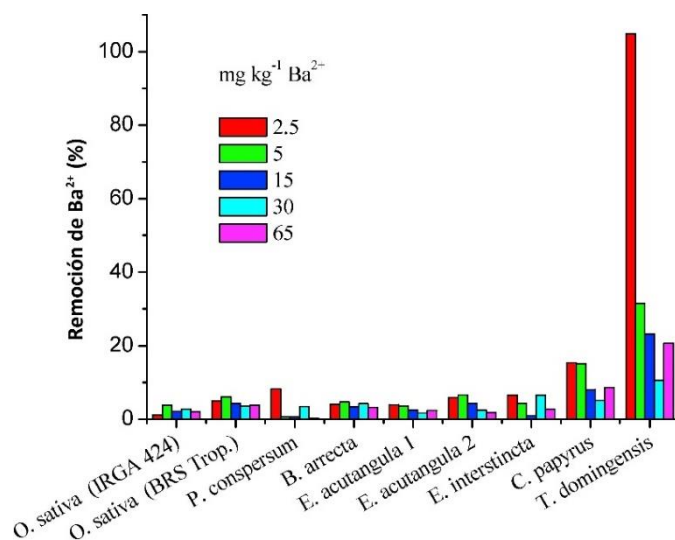
Fuente. (Gong et al., 2018)

El cultivo intercalado de las macrófitas acuáticas *E. acutangula* + *T. domingensis* demostró ser, en esta investigación (Moreira de C. et al., 2019), el tratamiento más eficaz para eliminar iones bario (Ba^{2+}) de grandes extensiones de suelos inundados, con alta capacidad de translocación del ion bario (Ba^{2+}), con tasas de absorción de $1690,09 g Ba^{2+}/ha$ en 180 días después de la siembra.

En un estudio similar realizado en 2018 (Cleyton de Castro R. et al., 2018) se evaluó la capacidad de fitoextracción de iones bario (Ba^{2+}) en especies como: *Brachiaria arrecta*, *Cyperus papyrus*, *Eleocharis acutangula*, *E. interstincta*, *Nephrolepis cf. rivularis*, *Oryza sativa* IRGA 424, *O. sativa BRS Tropical*, *Paspalum conspersum* y *Typha domingensis*. La exposición a seis concentraciones de $BaCl_2$ (2,5; 5,0; 10; 30 y 65 mg/kg) determinó que las especies *T. domingensis* y *C. papyrus* mostraron los mejores resultados en remoción de iones bario (Ba^{2+}) en suelos inundados (Figura 22).

Figura 22

Eliminación de iones bario (%) del suelo por las plantas en cada una de las dosis de iones bario (Ba^{2+}) aplicadas



Fuente. (Cleyton de Castro R. et al., 2018)

Finalmente, en este proceso surge la necesidad de una posterior disposición de la biomasa que acumuló el metal, que puede someterse a tratamientos como incineración o compostaje.

6.3 Análisis comparativo de las técnicas de remoción de iones bario (Ba^{2+})

Las técnicas abordadas en este documento para el tratamiento de iones bario (Ba^{2+}) muestran altos porcentajes de remoción. Las metodologías fisicoquímicas son más eficientes en la reducción de este ion metálico, con remociones superiores a 90%, en tanto que la eficiencia de los procesos biológicos se sitúa entre 30% - 99%.

Aunque las técnicas fisicoquímicas requieren del empleo de productos como solventes, catalizadores, soluciones inorgánicas y demás productos químicos, los tiempos de respuesta del tratamiento son relativamente cortos, esta es una ventaja significativa cuando se requiere el tratamiento de grandes volúmenes de residuos líquidos producidos a diario.

Sin embargo, las desventajas de las técnicas fisicoquímicas es que requieren de la implementación de unidades de tratamiento como son filtros, tanques de floculación, tanques sedimentadores, piscinas, entre otras, así como de altos volúmenes de productos químicos, como es el caso de la metodología de Extracción No-Dispersiva (END). Esta técnica, que emplea módulos de fibra hueca y que permite la regeneración y reutilización del solvente usado, mediante un proceso de extracción líquido-líquido, separa los iones bario (Ba^{2+}) presentes en fase acuosa usando una fase orgánica compuesta de DEPHA [Bis-(2-etilhexil) fosfato] disuelto en queroseno, con alcohol isopropílico como agente modificador. Dicha técnica alcanza una eficiencia del 95%.

No obstante, los complejos petroleros cuentan con sistemas de tratamiento de aguas de producción que incorporan estas unidades, y que facilitarían la aplicación de las metodologías fisicoquímicas.

La precipitación de iones bario (Ba^{2+}) con exceso de iones sulfato (SO_4^{-2}) es una técnica que considera la adición discontinua de un exceso de semillas preparadas a base de iones sulfato (SO_4^{-2}), como un medio para reducir la concentración de la especie química, agotando la sobresaturación de SO_4^{-2} para mejorar la precipitación del ion bario (Ba^{2+}) por efecto de iones comunes, obteniendo una eficiencia del 90%. Sin embargo, esta técnica aplica como proceso previo a un tratamiento de desalinización para operaciones con membranas (ósmosis inversa o la electrodiálisis inversa), los cuales requieren concentraciones inferiores a $15 \mu gBa^{2+}/L$ para evitar la formación de incrustaciones de $BaSO_4$; por ello el ablandamiento químico es un proceso que funge como un factor adicional y previo al tratamiento. La aplicabilidad de esta metodología en aguas con bajas concentraciones de iones bario (Ba^{2+}) representa una desventaja para su uso en el tratamiento de aguas de producción, caracterizadas por el alto contenido de este ion metálico.

Los procesos de oxidación avanzada son tratamientos novedosos y poco nocivos para el ambiente, como es el caso del tratamiento fotocatalítico con TiO_2 ; sin embargo, las sales disueltas (presentes en altas concentraciones en las aguas de producción) representan una grave interferencia en la remoción de iones bario (Ba^{2+}) por este mecanismo, siendo una desventaja para su aplicabilidad en las aguas de producción.

El uso de carbón activado preparado a partir de fuentes vegetales es una alternativa eficiente y factible. El biocarbón presenta buena respuesta en el tratamiento de aguas con altos contenidos de sales disueltas en periodos cortos de operación, lo que representa una gran ventaja para el manejo de grandes volúmenes diarios de aguas producidas. La desventaja radicaría en la adquisición del biocarbón en las cantidades necesarias para la operación diaria y eficiente de los filtros, teniendo en cuenta la factibilidad de consecución de un fabricante y proveedor para la industria.

Los lodos generados de los tratamientos fisicoquímicos representan otra fuente de contaminación, y debe evaluarse el mejor mecanismo de disposición final de los mismos.

Los tratamientos biológicos son atractivos por los bajos costos operaciones y el no uso de productos químicos; no obstante, la eficiencia de estos mecanismos no es tan alta comparada con la de los procesos químicos. En contraparte, requieren del empleo de amplias zonas para su implementación y los tiempos de respuesta para la eliminación del metal contaminante se extienden por varios meses, lo que dificulta enormemente el manejo de los altos volúmenes de aguas producidas por la industria petrolera a diario. Los filtros biológicos, sean vegetales o cultivos bacterianos, requieren el mantenimiento de condiciones adecuadas para el correcto desarrollo y proliferación de las especies.

Los filtros biológicos, como los manglares (específicamente la especie *R. mangle*) bioacumula la mayor cantidad de iones bario (Ba^{2+}) en un periodo de 12 meses en zonas de bajos inundables. La alta capacidad de absorción de metales pesados de los manglares

(*Rhizophora Mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans*) facilita la reducción de alrededor del 35% de iones bario (Ba^{2+}) presente. Los filtros biológicos, como lagunas y estanques emplean filtros percoladores inoculados con cultivos bacterianos (*Achromobacter*, *Flavobacterium*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*.) en lagunas de estabilización para la remoción del 64% de iones bario (Ba^{2+}).

La fitorremediación enfocada en este trabajo en procesos de tratamiento de suelos inundados con aguas de producción, emplean cultivos de macrófitas acuáticas (*Eleocharis acutangula*, *Cyperus papyrus* y *Typha domingensis*, *Brachiaria arrecta*, *Cyperus papyrus*, *E. interstincta*, *Nephrolepsis cf. Rivularis*, entre otras) en la reducción de la concentración de iones bario (Ba^{2+}) en grandes extensiones, con alta capacidad de fitoextracción (absorción de 1690,09 g Ba^{2+} /ha en 180 días después de la siembra), con tasas de remoción entre 30 - 99% según la especie.

La implementación de las metodologías fisicoquímicas de tratamiento exige una inversión en infraestructura, productos químicos industriales e inclusive en el post tratamiento de los residuos generados durante el proceso (lodos, solventes orgánicos, entre otros); en tanto que los tratamientos biológicos evidencian una ventaja con relación a los costos de operación, pero exigen adecuación de grandes áreas para su ejecución para la obtención de resultados adecuados. Teniendo en cuenta el alto volumen de agua que se produce a diario en un campo petrolero, las técnicas biológicas (especialmente fitorremediación) presentan grandes desventajas frente a las fisicoquímicas.

En los casos de la fitorremediación, se generan grandes volúmenes de residuos vegetales (biomasa contaminada) que requiere un tratamiento final para su disposición; aunque dichos residuos se recolectan una o dos veces por año, de acuerdo con el tiempo de crecimiento y maduración de las especies, siendo esta una ventaja frente a los procesos que generan lodos, a los cuales se les debe dar un manejo semanal y/o mensual (conforme el volumen).

De acuerdo con los requerimientos técnicos de cada sistema de tratamiento de los campos de producción y estaciones petroleras, la industria puede evaluar la aplicación de la(s) técnica(s) que mejor se adapten a sus procesos, sea una o varias de ellas, teniendo en cuenta el volumen diario de agua producida, la concentración de iones bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción y el nivel regulatorio que se espera alcanzar en las aguas vertidas al ambiente (sean cuerpos de agua superficiales, suelos o mantos subterráneos cuando se realiza re-inyección).

Las ventajas y desventajas de cada técnica de tratamiento descritas en esta sección, se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10

Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de iones bario (Ba^{2+})

	Proceso / Técnica	Rendimiento	Ventajas	Desventajas
Fisicoquímicos	Extracción No-Dispersiva (END) empleando módulos de fibra hueca	95%	<ul style="list-style-type: none"> - Altos porcentajes de remoción de iones bario, siendo eficaz en el tratamiento de altas concentraciones (100 mg Ba^{2+}/L) - Los productos químicos empleados se pueden reusar tras su regeneración. - Permite la reextracción de los iones removidos y retenidos en la fibra. 	Requiere: grandes volúmenes de productos químicos como DEPHA [Bis-(2-etilhexil) fosfato], alcohol isopropílico y Queroseno, implementación de módulos de fibra hueca, el mantenimiento periódico de los módulos, el tratamiento de los residuos generados y el protocolo de desecho de los solventes orgánicos.
	Proceso de coagulación/floculación con policloruro de aluminio	92%	<ul style="list-style-type: none"> - Alcanza altos porcentajes de remoción de iones bario, siendo eficaz en el tratamiento de altas concentraciones (800 mg Ba^{2+}/L) - Periodos cortos de tratamiento y estabilización (15 días) 	Requiere: empleo de grandes volúmenes de productos químicos, una unidad de sedimentación y el tratamiento y disposición final de los lodos generados
	Precipitación con exceso de iones sulfato y ablandamiento químico	90%	<ul style="list-style-type: none"> - Se alcanzan altos porcentajes de remoción de iones bario. - Periodos cortos de operación 	<ul style="list-style-type: none"> - Útil para el tratamiento de bajas concentraciones de iones Bario (1 mg/L) - Requiere: el empleo de grandes volúmenes de productos químicos, la instalación de un sistema de sedimentación y el tratamiento y disposición final de los lodos generados.
	Empleo de carbón activado	97%	<ul style="list-style-type: none"> - Se alcanzan altos porcentajes de remoción de iones bario - El material de partida es inocuo, de origen vegetal (reutilizable). 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere el mantenimiento periódico de los filtros - Requiere el tratamiento de los lodos generados.
	Remoción por procesos fotocatalíticos	99%	<ul style="list-style-type: none"> - Se alcanzan altos porcentajes de remoción de iones bario 	<ul style="list-style-type: none"> - La presencia de sales disueltas dificulta la eficiencia de remoción - Requiere: la implementación de unidades para el uso de catalizadores (dióxido de titanio) y aditivos, y el empleo de altas cantidades de estos productos químicos.
Biológicos	Uso de Asociaciones Microbianas Estratificadas (AME)	98%	<ul style="list-style-type: none"> - Se alcanzan altos porcentajes de remoción de iones bario. - No requiere el uso de productos químicos. 	Requiere: mantenimiento periódico de filtros y cultivos bacterianos, instalación de unidades de sedimentación, descargue periódico de fangos y el tratamiento de lodos generados.
	Filtro biológico - Manglar	35%	<ul style="list-style-type: none"> - No requiere el uso de productos químicos. - No requiere la instalación de unidades de tratamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja eficiencia de remoción. - Requiere: grandes extensiones de áreas para la implementación de zonas inundadas y el tratamiento de la biomasa generada. - El tiempo de proceso es prolongado (meses), lo que reduce la capacidad de tratamiento de altos volúmenes de agua generados a diario.
	Filtro biológico - Lagunas y estanques	64%	<ul style="list-style-type: none"> - Alcanza buenos porcentajes de remoción de iones bario. - No requiere el uso de productos químicos. 	Requiere: mantenimiento periódico de filtros y e inóculos bacterianos, la implementación de unidades de sedimentación para el descargue periódico de fangos y el tratamiento de los lodos generados.
	Fitorremediación	30 - 99%	<ul style="list-style-type: none"> - Dependiendo de la especie, se consiguen altos porcentajes de remoción de iones bario. - No requiere el uso de productos químicos ni la instalación de unidades de tratamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere: grandes extensiones de áreas para la implementación de zonas inundadas y el tratamiento de la biomasa generada - El tiempo de proceso es prolongado (meses), lo que reduce la capacidad de tratamiento para altos volúmenes de aguas producidas por día.

Fuente. Elaboración propia

El análisis comparativo de las técnicas fisicoquímicas y biológicas documentadas en este trabajo para la remoción de iones bario (Ba^{2+}) de las aguas de producción de la industria petrolera, permite discernir que el producto comercial a base del principio activo Policloruro de Aluminio es la alternativa que ofrece ventajas aplicativas frente a las demás técnicas descritas, de acuerdo con los siguientes aspectos:

- Aprovechamiento de las unidades de tratamiento existentes para la adecuación de un sistema de dosificación del producto directamente sobre el agua a tratar.
- Con un 92% de eficiencia, trata altas concentraciones de iones bario (Ba^{2+}) en las aguas de producción, alcanzando bajos niveles en el vertimiento.
- Los tiempos para la estabilización del sistema y para la coagulación, formación del flóculo y precipitación de los iones (Ba^{2+}) son cortos (15 días de estabilización del proceso y 24 horas para la formación y precipitación completa del flóculo), comparados con los tiempos de las otras técnicas (especialmente las biológicas).
- El producto comercial a base de Policloruro de Aluminio es de fácil adquisición para la industria química.

Conclusiones

Las metodologías fisicoquímicas y biológicas presentadas en este documento para la reducción de iones bario (Ba^{2+}) de las aguas de producción provenientes de las actividades petroleras, presentan altas eficiencias de remoción, entre el 30 % al 90 %, dependiendo del tiempo del tratamiento y material utilizado en el proceso.

Los procesos fisicoquímicos (extracción No-Dispersiva empleando módulos de fibra hueca, coagulación/floculación con policloruro de aluminio, precipitación con exceso de iones sulfato y ablandamiento químico, uso carbón activado y fotocatalisis) muestran mayores eficiencias de remoción, superiores al 90 %, en tiempos más cortos (desde 2 a 48 horas) de tratamiento frente a los biológicos (uso de Asociaciones Microbianas Estratificadas, filtros biológicos – manglares, lagunas y estanques, fitorremediación), que requieren inclusive meses de tratamiento (especialmente la fitorremediación) para alcanzar porcentajes de remoción aceptables (superiores al 90%).

En cuanto al uso de carbón activado (biocarbón) obtenido a partir de material vegetal como mecanismo de absorción iones bario (Ba^{2+}) en aguas salinas, ha sido implementado de forma eficiente para una remoción aproximada del 97%, con un tiempo de contacto de 12-48 horas en condiciones de pH de 7-9 unidades. Es una técnica de fácil adaptación, que no requiere el empleo de sustancias químicas y de paso potencializa los residuos vegetales no aprovechados por otras manufacturas.

La remoción por procesos fotocatalíticos (oxidación avanzada) en presencia de aditivo (ácido fórmico) en un medio neutro-básico, emplea un semiconductor como el TiO_2 (anatasa) para la reducción del 90% de iones bario (Ba^{2+}) en 120 minutos de tiempo de reacción. No obstante, la presencia de iones cloruro (Cl^-) interfiere aumentando el tiempo reacción del proceso.

Con respecto a los procesos biológicos, el uso de asociaciones microbianas estratificadas como cultivos mixtos de cianobacterias, bacterias oxidadoras de sulfuro coloreadas y no coloreadas, logran la remoción de iones bario (Ba^{2+}) por procesos de biosorción y por formación de complejos de baja solubilidad (S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) y polifosfatos, con una eficiencia de hasta el 95% al 98%.

Las especies de manglar *Rhizophora Mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicennia germinans* empleadas como filtros naturales en sistemas de bajos inundables, requieren de al menos un año de proceso para la absorción del 64% de iones bario (Ba^{2+}); similar a los requerimientos de las macrófitas acuáticas *Eleocharis acutangula*, *Cyperus papyrus* y *Typha domingensis*, *Brachiaria arrecta*, *Cyperus papyrus*, *E. interstincta*, *Nephrolepsis cf. Rivularis*, destinadas a procesos de fitorremediación de suelos inundados con aguas de producción. En conclusión, para que los procesos biológicos sean eficientes se requiere de tiempos prolongados para la asimilación (fitoextracción) del ion metálico por la especie vegetal, condiciones fisicoquímicas propicias del suelo y grandes extensiones de terreno.

La recopilación de la presente información le permitirá a la industria petrolera definir la técnica que más se ajuste a sus necesidades, para lo cual se debe tener en cuenta la estructura de los sistemas de tratamiento de aguas de producción con la que cuenten, las áreas físicas disponibles para la adecuación de infraestructura a implementar, la concentración de iones bario (Ba^{2+}) en sus afluentes (aguas de producción), el volumen de agua producida diariamente e inclusive, la exigencia normativa que establezca la entidad ambiental que hace seguimiento a sus operaciones, dentro de su plan de manejo ambiental.

Referencias Bibliográficas

- Agencia Nacional de Hidrocarburos. (2019). *Estadísticas del Sector*. Producción Mensual de Hidrocarburos. <https://www.anh.gov.co/estadisticas-del-sector/sistemas-integrados-operaciones/estadisticas-produccion>
- Agencia Nacional de Hidrocarburos. (2020). *Informes de Recursos y Reservas – IRR 2019*. <https://www.anh.gov.co/Operaciones-Regalías-y-Participaciones/Documents/2020.07.07-Historico-de-Reservas-2019.pdf>
- Akstinat, M. (2019). Chemical and physicochemical properties of formation waters of the oil and gas industry. *Journal of Hydrology*, 578(August), 124011. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124011>
- Ali, A. M., & Messaoud, H. (2019). Barium sulphate deposits. *Energy Procedia*, 157(2018), 879–891. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.254>
- Almansa M., É. F., Velásquez P., J. G., & Rodríguez Y., G. A. (2018). Effect of the use of production water of petroleum industry in agricultural and livestock activities. In *Corpoica Ciencia y Tecnología Agropecuaria* (Vol. 19, Issue 2, pp. 403–420). Corporacion Colombiana de Investigacion Agropecuaria Corpoica. https://doi.org/10.21930/rcta.vol19_num2_art:1016
- Ardila Arias, N. (2019). *El Llano sigue liderando la producción de petróleo en el país*. El Tiempo. <https://www.eltiempo.com/colombia/otras-ciudades/produccion-de-petroleo-en-el-llano-340470>
- ATSDR. (2007). *Resumen de Salud Pública: Bario (Barium)*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs24.html#:~:text=Los compuestos de bario tales,tanto%2C puede producir efectos adversos.
- Ávila B., J. (2017). *Inyección de agua de baja salinidad: un nuevo método EOR para estudiar en Colombia*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2017/168662.pdf>
- Bakke, T., Klungsoyr, J., & Sanni, S. (2013). Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Marine Environmental Research*, 92, 154–169. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.09.012>
- Bastakoti, U., Robertson, J., Marchand, C., & Alfaro, A. C. (2019). Mangrove removal: Effects on trace metal concentrations in temperate estuarine sediments. *Marine Chemistry*, 216(June). <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.103688>
- Bender, J., & Phillips, P. (2004). Microbial mats for multiple applications in aquaculture and

- bioremediation. *Bioresource Technology*, 94(3), 229–238.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.12.016>
- Birkle, P., García, B. M., Milland Padrón, C. M., & Eglington, B. M. (2009). Origin and evolution of formation water at the Jujo-Tecominoacán oil reservoir, Gulf of Mexico. Part 2: Isotopic and field-production evidence for fluid connectivity. *Applied Geochemistry*, 24(4), 555–573.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.12.010>
- Bowen, L. N., Subramony, S. H., Cheng, J., Wu, S. S., & Okun, M. S. (2010). Elementary, my dear Dr. Allen: The case of barium toxicity and Pa Ping. *Neurology*, 74(19), 1546–1549.
<https://doi.org/10.1212/WNL.0b013e3181e222ee>
- Caballero A., J., & González C., M. C. (2018). *Estado del arte de las aplicaciones de la nanotecnología en el recobro mejorado*. 226.
<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2018/172351.pdf>
- Çanlı, M. (2018). A new perspective to aberrations caused by barium and vanadium ions on *Lens culinaris* Medik. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 160, 19–23.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.05.020>
- Cantillo N., J. E., & Tovar C., M. (2018). *Evaluación técnico presupuestal para la construcción de un sistema de inyección de agua en un campo petrolero colombiano*.
<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2018/171948.pdf>
- Caro, A. F. (2015). *Evaluación e implementación de la alternativa para la remoción de bario y fenoles del agua de producción de la estación Santa Lucía, de la empresa Petróleos del Norte S.A.* <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2015/156162.pdf>
- Casabó G., J. (2007). *Estructura atómica y enlace químico* (Reverté (ed.); Reimpresión). Reverte.
https://books.google.com.co/books/about/Estructura_atómica_y_enlace_químico.html?id=7dirdTEC37IC&redir_esc=y
- Casallas R., A., & Parada S., M. A. (2017). *Evaluación del daño a la formación causado por el depósito de escamas de sulfato de bario en medios porosos de permeabilidad media*.
<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2017/166267.pdf>
- Cepeda P., B. E., & Martínez L., M. R. (2017). *Evaluación de la remoción de depósitos de sulfato de bario mediante la aplicación de ácidos poliamino carboxílicos en el medio poroso*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2017/166327.pdf>
- Chaparro Z., M., & Nariño P., R. (2019). *Análisis de resultados de pruebas experimentales a escala laboratorio para la optimización del proceso de selección de polímeros como método de recobro mejorado*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2019/178170.pdf>

- Chapman, E. C., Capo, R. C., Stewart, B. W., Kirby, C. S., Hammack, R. W., Schroeder, K. T., & Edenborn, H. M. (2012). Geochemical and strontium isotope characterization of produced waters from marcellus shale natural gas extraction. *Environmental Science and Technology*, 46(6), 3545–3553. <https://doi.org/10.1021/es204005g>
- Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. (2012). *Organic Chemistry*. 1261. https://books.google.com.co/books/about/Organic_Chemistry.html?id=kQgu2j_ber0C&redir_esc=y
- Cleyton de Castro R., P. R., Gomes V., D., Pires, F. R., Barboza E., F., Bonomo, R., Cargnelutti F., A., Martins, L. F., Silva C., L. B., & Pinto N., M. C. (2018). Selection of plants for phytoremediation of barium-polluted flooded soils. *Chemosphere*, 206, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.056>
- Congress United States. (2017). ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL IMPACTS OF THE RECENT OIL SPILL IN THE GULF OF MEXICO. *Committee on Environment and Public Works*, 866. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/CHRG-111shrg22444/pdf/CHRG-111shrg22444.pdf>
- Coonrod, C. L., Ben Yin, Y., Hanna, T., Atkinson, A. J., Alvarez, P. J. J., Tekavec, T. N., Reynolds, M. A., & Wong, M. S. (2020). Fit-for-purpose treatment goals for produced waters in shale oil and gas fields. *Water Research*, 173, 115467. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115467>
- DANE. (2020). Boletín Técnico. *Producto Interno Bruto*, 1–45. https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/boletines/pib/bol_PIB_Iltrim20_produccion_y_gasto.pdf
- De Paula Costa, G. T., Guerrante, I. C., Costa de Moura, J., & Amorim, F. C. (2018). Geochemical signature of NORM waste in Brazilian oil and gas industry. *Journal of Environmental Radioactivity*, 189(November 2017), 202–206. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.04.014>
- Den, J., Bowen-Jallow, K., & Tran, S. (2019). Barium impaction causing bowel obstruction in a neonate. *Journal of Pediatric Surgery Case Reports*, 41(November 2018), 37–39. <https://doi.org/10.1016/j.epsc.2018.11.011>
- Dermou, E., Velissariou, A., Xenos, D., & Vayenas, D. V. (2007). Biological removal of hexavalent chromium in trickling filters operating with different filter media types. *Desalination*, 211(1–3), 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.090>
- Díaz C., S. E., & Zamora C., E. R. (2013). Diseño de un humedal construido para el tratamiento

- del agua de producción de un campo de petróleo colombiano. *Fuentes: El Reventón Energético*, 11(2), 5. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2013/149602.pdf>
- Dietz, D. D., Elwell, M. R., Davis, W. E., & Meirhenry, E. F. (1992). Subchronic toxicity of barium chloride dihydrate administered to rats and mice in the drinking water. *Toxicological Sciences*, 19(4), 527–537. <https://doi.org/10.1093/toxsci/19.4.527>
- Dinero. (2018). *¿Qué nos ha dejado el petróleo luego de 100 años de desarrollo? Importancia Del Petróleo En La Economía Colombiana*. <https://www.dinero.com/especiales-comerciales/especiales/articulo/importancia-del-petroleo-en-la-economia-colombiana/258265>
- Dudek, M., Vik, E. A., Aanesen, S. V., & Øye, G. (2020). Colloid chemistry and experimental techniques for understanding fundamental behaviour of produced water in oil and gas production. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 276). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102105>
- Duperle Y., G., Yesid P., D., & Escalante H., H. (2008). Reduction of the barium concentration present in liquid effluents by mean of non-dispersive extraction in hollow fiber modules. *DYNA (Colombia)*, 75(155), 133–144. http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0012-73532008000200013&script=sci_arttext
- Escalante, H., Alonso, A. I., Ortiz, I., & Irabien, A. (1998). Separation of L-Phenylalanine by Nondispersive Extraction and Backextraction. Equilibrium and Kinetic Parameters. *Separation Science and Technology*, 33(1), 119–139. <https://doi.org/10.1080/01496399808544759>
- Escobar C., R. (2017). *Gestión de Campos maduros y su relevancia ante la coyuntura actual de la industria de los hidrocarburos generada por la caída de los precios del petróleo*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2017/166486.pdf>
- Escobar M., F. (2010). *Fundamentos de yacimientos* (Universidad Surcolombiana (ed.); Primera). <http://oilproduction.net/files/Libro Fundamentos de Ing de Yacimientos - Fredy Escobar.pdf>
- Fard, A. K., Mckay, G., Chamoun, R., Rhadfi, T., Preud'Homme, H., & Atieh, M. A. (2017). Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 317, 331–342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.090>
- Flórez L., J. (2019). *Rejuvenecimiento de campos maduros aplicando alternativas tecnológicas*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2019/175344.pdf>

- Fontana, K. B., Chaves, E. S., Koseira, V. S., & Lenzi, G. G. (2018). Barium removal by photocatalytic process: An alternative for water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 22, 163–171. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.017>
- Garnica V., H. A. (2016). *Evaluación del desempeño de superficies en acero al carbón implantadas con iones de titanio y nitrógeno frente a bacterias sulfato reductoras*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2016/163438.pdf>
- Giraldo G., S. M. (2017). Impacto en el medio ambiente y Responsabilidad Social por exploración y producción de petróleo de la empresa Ecopetrol en Colombia. *Dictamen Libre*, 21, 21–27. <https://doi.org/10.18041/2619-4244/dl.21.2954>
- Gong, Y., Zhao, D., & Wang, Q. (2018). An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research*, 147, 440–460. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.024>
- Grosso, J. L., Sánchez, L. E., Avendaño, D., & Restrepo, R. (2000). *Retención de cloruros, bario y cromo en dos especies de mangle, desarrolladas en aguas de producción de la industria petrolera mediante la técnica de cultivo hidropónico*. 57–67. <http://www.scielo.org.co/pdf/ctyf/v2n1/v2n1a05.pdf>
- Grosso V, J. L., Restrepo, R., Sánchez, L. E., Avendaño, D., & Mantilla, I. (1996). Evaluación preliminar de la participación de especies de mangle en el control de metales pesados en aguas de producción. *CT y F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 1(2), 55–65. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53831996000100005
- Henderson, S. B., Grigson, S. J. W., Johnson, P., & Roddie, B. D. (1999). Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. *Marine Pollution Bulletin*, 38(12), 1141–1151. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(99\)00144-7](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00144-7)
- Hernandez, G. (2011). *Producción de Petróleo*. Gustato.Com. <http://gustato.com/petroleo/Petroleo3.html>
- Hormaeche A., J. I., Perez de Laborda D., A., & Saenz de Ormijana, F. (2008). El petróleo y la energía en la economía. In Vitoria-Gasteiz (Ed.), *Ekonomiaz*. https://www.euskadi.eus/contenidos/informacion/estudios_publicaciones_dep/es_publica/adjuntos/petroleo_y_energia.pdf
- Hu, K., Xu, D., & Chen, Y. (2020). An assessment of sulfate reducing bacteria on treating sulfate-rich metal-laden wastewater from electroplating plant. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122376. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122376>

- Infobae. (2020). *Utilidad neta de petrolera colombiana Ecopetrol repunta 14,7% en 2019*. Febrero 25 de 2020. <https://lta.reuters.com/article/idLTAKBN20J2RG-OUSLT>
- Jerez Vegueria, S. F., Godoy, J. M., & Miekeley, N. (2002). Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 62(1), 29–38. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00148-5)
- Jiménez, T., & Medina, J. (2017). *Influencia de la dilución del sulfato de aluminio en la eficiencia de la coagulación en la potabilización del agua*. Escuela Politécnica Nacional (Quito). <https://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/18678>
- Juang, R. S., & Huang, H. L. (2002). Modeling of nondispersive extraction of binary Zn(II) and Cu(II) with D2EHPA in hollow fiber devices. *Journal of Membrane Science*, 208(1–2), 31–38. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00134-5](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00134-5)
- Kahrilas, G. A., Blotevogel, J., Stewart, P. S., & Borch, T. (2015). Biocides in hydraulic fracturing fluids: A critical review of their usage, mobility, degradation, and toxicity. *Environmental Science and Technology*, 49(1), 16–32. <https://doi.org/10.1021/es503724k>
- Kamran H.i, H., Irannajad, M., Fortuny, A., & Sastre, A. M. (2019). Selective separation of Germanium(IV) from simulated industrial leachates containing heavy metals by non-dispersive ionic extraction. *Minerals Engineering*, 137(April), 344–353. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.021>
- Kanki, T., Yoneda, H., Sano, N., Toyoda, A., & Nagai, C. (2004). Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 97(1), 77–81. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00112-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00112-8)
- Kaveeshwar, A. R., Kumar, P. S., Revellame, E. D., Gang, D. D., Zappi, M. E., & Subramaniam, R. (2018). Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 193, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.041>
- Kaveeshwar, A. R., Ponnusamy, S. K., Revellame, E. D., Gang, D. D., Zappi, M. E., & Subramaniam, R. (2018). Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies. *Process Safety and Environmental Protection*, 114, 107–122. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.007>
- Khan, N. A., Engle, M., Dungan, B., Holguin, F. O., Xu, P., & Carroll, K. C. (2016). Volatile-organic molecular characterization of shale-oil produced water from the Permian Basin.

- Chemosphere*, 148, 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.116>
- Khan, W. A., Arain, M. B., Yamini, Y., Shah, N., Kazi, T. G., Pedersen-Bjergaard, S., & Tajik, M. (2020). Hollow fiber-based liquid phase microextraction followed by analytical instrumental techniques for quantitative analysis of heavy metal ions and pharmaceuticals. In *Journal of Pharmaceutical Analysis* (Vol. 10, Issue 2, pp. 109–122). Xi'an Jiaotong University. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.12.003>
- Kitchenham, B. (2017). Procedures for performing: Systematic Review. *Annals of Saudi Medicine*, 37(1), 79–83. <https://doi.org/10.5144/0256-4947.2017.79>
- Kvant, M., Danda, S., & Pescher, Y. (1996). PURIFICATION OF AQUEOUS MEDIA USING ALUMINUM POLYCHLORIDE/IRON COMPOUND/SALT-BASED COAGULANT COMPOSITIONS. *United States Patent*, 19, 2–6. <https://patents.justia.com/patent/5587086>
- Lamb, D. T., Matanitobua, V. P., Palanisami, T., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Bioavailability of barium to plants and invertebrates in soils contaminated by barite. *Environmental Science and Technology*, 47(9), 4670–4676. <https://doi.org/10.1021/es302053d>
- Lester, Y., Ferrer, I., Thurman, E. M., Sitterley, K. A., Korak, J. A., Aiken, G., & Linden, K. G. (2015). Characterization of hydraulic fracturing flowback water in Colorado: Implications for water treatment. *Science of the Total Environment*, 512–513, 637–644. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.043>
- Lima M., M. O., Brasil do Amaral S., N. M. B., Zonta, E., Tolón B., A., Bolívar L., X., & Bezerra C., I. (2014). Efeito do potencial redox na absorção de bário por plantas de arroz cultivadas em solos enriquecidos com BaSO₄. *Acta Scientiarum - Agronomy*, 36(1), 119–127. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v36i1.17539>
- López P., S. (2009). *Química* (Cultivalibros (ed.); 1st ed.). <https://books.google.com/sv/books?id=wYA8bULN34UC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>
- Lu, Q., Xu, X., Liang, L., Xu, Z., Shang, L., Guo, J., Xiao, D., & Qiu, G. (2019). Barium concentration, phytoavailability, and risk assessment in soil-rice systems from an active barium mining region. *Applied Geochemistry*, 106(February), 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.05.010>
- Malagón, J. (2016). La competitividad del sector de hidrocarburos en las diferentes regiones de Colombia. *Cuadernos Programa de Las Naciones Unidas Para El Desarrollo (PNUD)*, 1–82.

<https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:yHAYH5sXSf4J:https://www.undp.org/content/dam/colombia/docs/MedioAmbiente/undp-co-La%2520competitividad%2520del%2520sector%2520de%2520hidrocarburos%2520en%2520las%2520diferentes%2520regiones%2520de%252>

- Manzari Tavakoli, H., Jamialahmadi, M., Kord, S., & Daryasafar, A. (2018). Experimental investigation of the effect of silica nanoparticles on the kinetics of barium sulfate scaling during water injection process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169(May), 344–352. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.077>
- Marín Q., J. (2015). *Determinación de la tendencia incrustante en las aguas de producción de los campos de Ecopetrol de acuerdo con sus condiciones operacionales de temperatura, presión y composición*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2015/157807.pdf>
- Marín, R. (2006). *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: tratamiento y control de calidad de aguas* (Ediciones Díaz de Santos (ed.); Issue October). https://books.google.com.co/books/about/Fisicoquímica_y_microbiología_de_los_m.html?id=k8blixwJzYUC&redir_esc=y
- Martínez D., N. (2013). *Programa De Tratamiento Químico Para El Aseguramiento De La Calidad Del Agua Coproducida Con Petróleo Para Su Inyección - Estudio De Caso En Campo*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2013/150812.pdf>
- Mccauley, P. T., & Washington, I. S. (1983). Barium bioavailability as the chloride, sulfate, or carbonate salt in the rat. *Drug and Chemical Toxicology*, 6(2), 209–217. <https://doi.org/10.3109/01480548309016025>
- Medina L., J. E., & Silva P., E. (1993). *Filtro biológico para la depuración del bario en las lagunas de estabilización de una estación de recolección de crudo*. <http://tangara.uis.edu.co:8080/visualizadorTesis/?parametros=75821>
- Mendoza, E. (2018). *Afectaciones potenciales por las aguas de producción de la industria de hidrocarburos sobre la ictiofauna. Cuenca de los Llanos orientales, región de la Orinoquia, Colombia*. <https://doi.org/10.3726/978-3-0352-0094-2/1>
- Mesa, S. L., Orjuela, J. M., Ortega Ramírez, A. T., & Sandoval, J.-A. (2018). Revisión del panorama actual del manejo de agua de producción en la industria petrolera colombiana. *Gestión y Ambiente*, 21(1), 87–98. <https://doi.org/10.15446/ga.v21n1.69792>
- Migahed, F., Abdelrazak, A., & Fawzy, G. (2017). Batch and continuous removal of heavy metals from industrial effluents using microbial consortia. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 14(6), 1169–1180.

- <https://doi.org/10.1007/s13762-016-1229-3>
- Ministerio de la protección social, Ministerio de Ambiente, V. y D. T. (2007). *Resolución 2115*. https://www.minambiente.gov.co/images/GestionIntegraldelRecursoHidrico/pdf/Legislación_del_agua/Resolución_2115.pdf
- Mogollón, L. I., Rodríguez, R., Larrota, W., & Torres, R. (1996). Remoción biológica de bario de aguas de producción utilizando asociaciones microbianas estratificadas (AME). *CT y F - Ciencia, Tecnología y Futuro*, 1(2), 35–44. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0122-53831996000100003
- Moreira de C., C. F., Gomes V., D., Ribeiro P., F., Barboza E. F., F., Bonomo, R., Martins, L. F., Silva C., L. B., Pinto N., M. C., Cargnelutti F., A., & Da Rocha J., P. R. (2019). Phytoremediation of barium-affected flooded soils using single and intercropping cultivation of aquatic macrophytes. *Chemosphere*, 214, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.096>
- Nordberg, G. F., Fowler, B. A., Nordberg, M., & Friberg, L. T. (2007). Handbook on the Toxicology of Metals. In A. Press (Ed.), *Handbook on the Toxicology of Metals* (3rd Editio). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369413-3.X5052-6>
- Nordberg, G., Langard, S., Sunderman, F. W., Mager Stellman, J., Osinsky, D., Markkanen, P., Dinman, B. D., & Atsdr. (2001). Metales: propiedades químicas y toxicidad. In *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo* (pp. 1–76). Organización Internacional del Trabajo - OIT. <https://www.insst.es/documents/94886/162520/Capítulo+63.+Metales+propiedades+químicas+y+toxicidad>
- Ohgami, N., Hori, S., Ohgami, K., Tamura, H., Tsuzuki, T., Ohnuma, S., & Kato, M. (2012). Exposure to low-dose barium by drinking water causes hearing loss in mice. *NeuroToxicology*, 33(5), 1276–1283. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2012.07.008>
- OMS. (2006). *Guías para la calidad del agua potable*. Organización Mundial de La Salud. https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gdwq3/es/
- Öncül, A. A., Sundmacher, K., & Thévenin, D. (2005). Numerical investigation of the influence of the activity coefficient on barium sulphate crystallization. *Chemical Engineering Science*, 60(19), 5395–5405. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.04.074>
- OPEC. (2020). *OPEC share of world crude oil reserves, 2018*. https://www.opec.org/opec_web/en/data_graphs/330.htm
- Oskarsson, A. (2015). Barium. In *Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition* (4E ed.,

- Vol. 1, pp. 625–634). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00029-9>
- Panca P., O. (2016). *Remocion Del Fluoruro En Agua Potable Por Precipitacion - Floculacion Con Policloruro De Aluminio Y Lechada De Cal*. http://repositorio.unap.edu.pe/bitstream/handle/UNAP/2980/Panca_Pacomia_Ornela.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Paredes E., C. (2016). *Riesgo ecológico del sulfato de bario*. <http://repositorio.lamolina.edu.pe/handle/UNALM/2716>
- Peak Oil. (2016). *Perfil petrolero de Colombia*. Peak Oil Colombia. <https://peakoilcolombia.wordpress.com/2016/08/25/perfil-petrolero-de-colombia/>
- Peña S., E., Madera P., C., Sánchez, J., & Medina V., J. (2013). Bioprospecting of native plants for use in bioremediation process: Heliconia Psittacorum case (Heliconiaceae). *Ciencias Naturales*, 37(7), 469–481. <https://doi.org/10.1021/j150508a023>
- Phan, T. T., Capo, R. C., Stewart, B. W., Graney, J. R., Johnson, J. D., Sharma, S., & Toro, J. (2015). Trace metal distribution and mobility in drill cuttings and produced waters from Marcellus Shale gas extraction: Uranium, arsenic, barium. *Applied Geochemistry*, 60, 89–103. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.013>
- Phillips, E. J. P., Landa, E. R., Kraemer, T., & Zielinski, R. (2001). Sulfate-reducing bacteria release barium and radium from naturally occurring radioactive material in oil-field barite. *Geomicrobiology Journal*, 18(2), 167–182. <https://doi.org/10.1080/01490450120549>
- Pilon-Smits, E. (2005). Phytoremediation. In *Annual Review of Plant Biology* (Vol. 56, pp. 15–39). <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.56.032604.144214>
- Pineda B., C. (2019). *Estudio fluidodinámico en la inyección de nanopartículas de óxido de aluminio y de óxido de silicio para diferentes formas de poros en recobro mejorado aplicando dinámica de flúidos computacional (CFD)*. <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2019/177141.pdf>
- Pragst, F., Stieglitz, K., Runge, H., Runow, K. D., Quig, D., Osborne, R., Runge, C., & Arika, J. (2017). High concentrations of lead and barium in hair of the rural population caused by water pollution in the Thar Jath oilfields in South Sudan. *Forensic Science International*, 274, 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2016.12.022>
- Qu, W. H., Xu, Y. Y., Lu, A. H., Zhang, X. Q., & Li, W. C. (2015). Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes. *Bioresource Technology*, 189, 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.005>
- Queiroz, L. S., de Souza, L. K. C., Thomaz, K. T. C., Leite Lima, E. T., da Rocha Filho, G. N.,

- do Nascimento, L. A. S., de Oliveira Pires, L. H., Faial, K. do C. F., & da Costa, C. E. F. (2020). Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *Journal of Environmental Management*, 270, 110868. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>
- Rajaram, R., Ganeshkumar, A., Muralisankar, T., & Sivaperumal, P. (2020). Bioaccumulation of metals in mangroves and salt marshes collected from Tuticorin coast of Gulf of Mannar marine biosphere reserve, Southeastern India. *Marine Pollution Bulletin*, 160(July), 111599. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111599>
- Reeder, R. J. (1996). Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9), 1543–1552. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00034-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00034-8)
- Reyes Castro, E. D., & Carvajal Suescún, M. Is. (2016). *Evaluación de un sistema de tratamiento por coagulación para las aguas residuales de la central termoeléctrica de cementos Argos S.A. planta Ríoclaro, municipio de Sonsón - Antioquía, para fines de reúso*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Romero, A., & Vera C., M. (2018). POLITICAL ECONOMY OF OIL. *Criterio Libre*, ISSN 1900-0642, 133–156. <https://doi.org/https://doi.org/10.18041/1900-0642/criteriolibre.2018v16n28.2128>
- Ronquim, F. M., Cotrim, M. E. B., Guilhen, S. N., Bernardo, A., & Seckler, M. M. (2018). Improved barium removal and supersaturation depletion in wastewater by precipitation with excess sulfate. *Journal of Water Process Engineering*, 23, 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.04.007>
- Rosero R., J. C. (2015). *Evaluación de un proceso fotoquímico para la reducción del contenido de fenol y carbon orgánico total presente en agua de producción petrolera*. <https://repository.unilibre.edu.co/handle/10901/8110>
- Roychoudhury, A. K., Thukral, S., Bansal, N., & Solanki, S. (2016). Histopathological characteristics of head and neck neoplasms in a tertiary care centre in South West Punjab. *Journal of Krishna Institute of Medical Sciences University*, 5(3), 76–83. https://www.netl.doe.gov/sites/default/files/netl-file/CO2_EOR_Primer.pdf
- Sanciolo, P., Ostarcevic, E., Atherton, P., Leslie, G., Fane, T., Cohen, Y., Payne, M., & Gray, S. (2012). Enhancement of reverse osmosis water recovery using interstage calcium precipitation. *Desalination*, 295, 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.03.015>
- Shpiner, R., Liu, G., & Stuckey, D. C. (2009). Treatment of oilfield produced water by waste

- stabilization ponds: Biodegradation of petroleum-derived materials. *Bioresource Technology*, 100(24), 6229–6235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.005>
- Shpiner, R., Vathi, S., & Stuckey, D. C. (2009). Treatment of oil well “produced water” by waste stabilization ponds: Removal of heavy metals. *Water Research*, 43(17), 4258–4268. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.004>
- Souza, R. P., Freitas, T. K. F. S., Domingues, F. S., Pezoti, O., Ambrosio, E., Ferrari-Lima, A. M., & Garcia, J. C. (2016). Photocatalytic activity of TiO₂, ZnO and Nb₂O₅ applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 329, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.06.013>
- Stringfellow, W. T., Domen, J. K., Camarillo, M. K., Sandelin, W. L., & Borglin, S. (2014). Physical, chemical, and biological characteristics of compounds used in hydraulic fracturing. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 37–54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.040>
- Strømgren, T., Sørstrøm, S. E., Schou, L., Kaarstad, I., Aunaas, T., Brakstad, O. G., & Johansen. (1995). Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion. *Marine Environmental Research*, 40(2), 147–169. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(94\)00143-D](https://doi.org/10.1016/0141-1136(94)00143-D)
- Tanaka, K., Capule, M. F. V., & Hisanaga, T. (1991). Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*, 187(1–2), 73–76. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90486-S](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90486-S)
- Thang, Nguyen D., Yajima, I., Ohnuma, S., Ohgami, N., Kumasaka, M. Y., Ichihara, G., & Kato, M. (2015). Enhanced constitutive invasion activity in human nontumorigenic keratinocytes exposed to a low level of barium for a long time. *Environmental Toxicology*, 30(2), 161–167. <https://doi.org/10.1002/tox.21881>
- Thang, Nguyen Dinh, Yajima, I., Kumasaka, M. Y., Ohnuma, S., Yanagishita, T., Hayashi, R., Shekhar, H. U., Watanabe, D., & Kato, M. (2011). Barium promotes anchorage-independent growth and invasion of human HaCaT keratinocytes via activation of c-SRC kinase. *PLoS ONE*, 6(10), e25636. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0025636>
- Torres G., F. C., & Martínez P., Y. D. (2017). *Estado del arte de la reinyección y almacenamiento de aguas residuales del petróleo, de baja salinidad, previamente tratadas, para ser utilizadas en futuros usos potables.* <http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/tesis/2017/169771.pdf>
- U.S. Energy Information Administration. (2020). *Short-Term Energy Outlook*. Analysis &

- Projections. https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php
- Valari, M., Antoniadis, A., Mantzavinos, D., & Poulios, I. (2015). Photocatalytic reduction of Cr(VI) over titania suspensions. *Catalysis Today*, 252, 190–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.014>
- Vardanyan, L. G., & Ingole, B. S. (2006). Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. *Environment International*, 32(2), 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.08.013>
- Vargas J., C. A. (2009). Nuevos Aportes a La Estimación Del Potencial De Hidrocarburos En Colombia. *Ciencias de La Tierra*, 33(0370–3908), 17–43. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4086496>
- Venditti, F., Cuomo, F., Giansalvo, G., Giustini, M., Cinelli, G., & Lopez, F. (2018). Fluorides decontamination by means of Aluminum polychloride based commercial coagulant. *Journal of Water Process Engineering*, 26(October), 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.012>
- Villa Nova, D., Robaina, N., Dutra do Amaral, K., & Cassella, R. (2019). Cadmium(II) determination in production waters from petroleum exploration after its separation from the highly saline matrix mediated by a semipermeable membrane device. *Microchemical Journal*, 152, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104310>
- Vival Water Technologies. (2019). *Tratamiento del agua de un pozo petrolero: una solución eficaz y económica*. <https://Vwt.Jimdo.Com/>. <https://vwt.jimdofree.com/folleto-general/membranas-vibratorias-vsep/agua-pozo-petrolero/>
- World Energy Council (WEC). (2019). World Energy Scenarios 2019. *WEC Publications*, 12–16. https://www.worldenergy.org/assets/downloads/2019_Scenarios_Full_Report.pdf
- Yaruro R., G. D. (2001). *Separacion y Concentracion de Bario mediante extraccion no-dispersiva de fibra Hueca*. <http://tangara.uis.edu.co:8080/visualizadorTesis/?parametros=100444>
- Younis, S. A., El-Salamony, R. A., Tsang, Y. F., & Kim, K. H. (2020). Use of rice straw-based biochar for batch sorption of barium/strontium from saline water: Protection against scale formation in petroleum/desalination industries. *Journal of Cleaner Production*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119442>
- Yunus, Z. M., Al-Gheethi, A., Othman, N., Hamdan, R., & Ruslan, N. N. (2020). Removal of heavy metals from mining effluents in tile and electroplating industries using honeydew peel activated carbon: A microstructure and techno-economic analysis. *Journal of Cleaner*

Production, 251, 119738. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119738>

Zamora, A. C., & Ramos, J. (2010). Las actividades de la industria petrolera y el marco ambiental legal en Venezuela. una visión crítica de su efectividad. *Revista Geografica Venezolana*, 51(1), 115–144. <https://www.redalyc.org/pdf/3477/347730384008.pdf>

Zhang, Y. J., Xing, Z. J., Duan, Z. K., Li, M., & Wang, Y. (2014). Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Applied Surface Science*, 315(1), 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.126>