

Evaluación del Óxido de Grafeno como Agente Secuestrante de Radionucleidos Naturales de las Series Uranio (^{238}U) y Torio (^{232}Th) en Aguas de Retorno Provenientes del Fracturamiento Hidráulico

Reinel Andrés Echavez Márquez

Trabajo de Grado para Optar al título de Magíster Scientiarum en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

José Carlos Cárdenas Montes

Magíster Scientiarum en Ingeniería de Hidrocarburos

Codirectores:

Germán González Silva

Doctor en Ingeniería Química

Enrique Mejía Ospino

Doctor en Ciencias Químicas

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingeniería Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos
Bucaramanga

2021

Dedicatoria

A Dios Todopoderoso, por ser mi Guía, mi Luz y mi Sustento durante toda mi vida. Vi tu Poder y Gloria durante todo el proceso de mi Maestría.

A mis padres, Roger Echavez y Belkys Márquez. A ustedes debo cada enseñanza, cada lección de vida y cada palabra de aliento en todos los desafíos enfrentados.

Agradecimientos

En medio de tantas emociones tengo que agradecer infinitamente a la Universidad Industrial de Santander por abrirme las puertas y darme la oportunidad de vivir un sueño profesional que durante mucho tiempo luché por conseguir. Sin olvidar a la Escuela de Ingeniería de Petróleos, en especial a la Coordinación de Posgrados de manos del Dr. Emiliano Ariza León quien supo orientarme en el inicio de este desafío tan grande, pero no imposible, en mi carrera. Del mismo modo a Mónica Hernández por su gran apoyo desde que comencé los planes de estudio en la UIS estando en Venezuela, por esas palabras llenas de espiritualidad que siempre recibí de ella durante todo este tiempo. A la Dra. Olga Patricia Ortíz, parte vital de mi carrera, gracias por su vocación de ayuda y orientación durante mi paso por esta prestigiosa universidad. Al Dr. Germán González Silva, quien desde que conoció la magnitud de mi proyecto creyó en mí y me brindó las herramientas mas importantes que puede tener un investigador, su carácter forjó en mí grandes virtudes en esta etapa tan importante de mi carrera. Y por supuesto, a mis compañeros de maestría Paula Murcia, Jhon Florez, Reynaldo Andrés Vera y Karina Mayorga, creo que sin ustedes nada de esto hubiese sido tan especial, gracias por hacerme sentir parte de la familia UIS y enseñarme el verdadero trabajo en equipo lleno de humildad y templanza.

A mi director, MSc. José Carlos Cárdenas, infinitas gracias por abrirme las puertas del ICP y entregarme este reto tan importante en mi carrera, por sus palabras de aliento en los momentos más críticos de mi paso por la UIS y por creer en mis capacidades para desarrollar este maravilloso trabajo; a su vez por enlazarme con grandes profesionales como el MSc. José Manuel Usuriaga y Javier Pérez, quienes aportaron significativamente a este proyecto desde su perspectiva profesional. De igual modo, a los doctores Enrique Mejía Ospino y Rafael Cabanzo por abrirme las puertas del LEAM y hacerme parte de esa familia llena de óxido de grafeno, pero con muchísimo que aportar; gracias a ustedes por ese aporte tan significativo para mi proyecto, de esta familia me llevo grandes amigos que me ayudaron desinteresadamente: Claudia Valderrama, Brayan Arenas, Cindy Romero, Nelson Gutiérrez, William Cárdenas y Angie Amado, gracias por su ayuda.

Al Dr. Juan Pedro Bolívar Raya por su grandioso aporte al desarrollo de esta investigación, por darme las mejores lecciones que puede recibir un investigador en estos tiempos tan difíciles y, por supuesto, por haberme brindado la oportunidad de vivir la experiencia como pasante de investigación internacional en la Universidad de Huelva. A todo el equipo FRyMA y a la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva por el gran soporte que le dieron a mi investigación: Fernando Mosqueda, Alejandro Barba, Carmen Romero, Silvia Pérez, Daniela Paz, Isidoro Gutiérrez, José Luis Guerrero, Antonio Padilla y Felipe Jiménez, gracias por hacerme sentir en casa durante mi experiencia en España, de ustedes aprendí lo esencial y justo como un gran aporte al desarrollo de mi proyecto. Gracias por cada consejo y sugerencia, por su paciencia y esmero en querer ayudarme a hacer las cosas cada día de mejor manera y por ser parte de mi formación como investigador.

A mis familiares y amigos en Colombia y Venezuela, gracias por cada mensaje de apoyo y aliento, gracias por vivir conmigo este reto profesional tan importante para mí. Gracias por ser parte de esta experiencia de vida que me ha llevado muy lejos en el aprendizaje de un mundo tan complejo y lleno de desafíos. A todos ustedes gracias por estar presentes de una u otra forma.

Contenido

	Pág.
Introducción	13
1. Antecedentes y Marco Teórico	16
1.1 Estado del Arte.....	16
1.2 Bases Teóricas	17
1.2.1 Radiactividad	17
1.2.2 Radionucleidos Naturales	20
1.2.3 Fracturamiento Hidráulico	23
1.2.4 Fluido de Retorno (Flowback).....	25
1.2.5 Óxido de Grafeno.....	26
1.2.6 Métodos de Síntesis del Óxido de Grafeno.....	27
1.3 Marco Legal	27
2. Objetivos	29
2.1 Objetivo General.....	29
2.2 Objetivos Específicos.....	29
3. Materiales y Métodos.....	30
2.1 Descripción del área de estudio	30
2.1.1 Cuenca Valle Medio Magdalena.....	30

2.2 Muestras y Materiales	32
2.2.1 Muestras de Rocas	32
2.2.2 Fluido de Fractura Sintético.....	33
2.2.3 Grafitos	33
2.3 Pretratamiento de muestras	34
2.4 Técnicas de Medición de Radionucleidos Naturales	35
2.4.1 Espectrometría Alfa	35
2.4.2 Espectrometría Gamma.....	36
2.5 Otras técnicas de medición	38
2.5.1 Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	39
2.5.2 Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-OES).....	39
2.5.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	39
2.5.4 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).....	40
2.5.5 Espectroscopia Raman	40
2.6 Control de Calidad	41
2.7 Experimentos	41
2.7.1 Radioquímica para Espectrometría Alfa.....	41
2.7.2 Preparación de muestras para Espectrometría Gamma.....	42
2.7.3 Simulación del Fracturamiento Hidráulico.....	43
2.7.4 Síntesis del Óxido de Grafeno	47
2.7.5 Síntesis de nanocomposito de Óxido de Grafeno con Magnetita ($\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{GO}$)	49
2.7.8 Aplicación del Óxido de Grafeno en las muestras de Flowback Sintéticas.....	51
3. Análisis y Discusión de Resultados	53

3.1 Caracterización Radiactiva de las muestras de rocas originales de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM).....	54
3.2 Caracterización del Óxido de Grafeno.....	60
3.3 Puesta a punto de la Metodología del Fracturamiento Hidráulico en Laboratorio	62
3.4 Caracterización Radiactiva de las muestras de <i>Flowback</i> sintéticos con muestras de rocas procedentes de la Cuenca del Valle Medio Magdalena	64
3.5 Eficiencia de Remoción de Radionucleidos Naturales con Óxido de Grafeno	71
4. Conclusiones	74
5. Recomendaciones y Nuevas Líneas de Investigación	75
Referencias.....	77
Apéndices.....	85

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Normativas colombianas específicas para la investigación</i>	28
Tabla 2. <i>Muestras de rocas de pozos del Valle Medio Magdalena (VMM)</i>	32
Tabla 3. <i>Composición del fluido de fractura sintético</i>	33
Tabla 4. <i>Especificaciones generales de los óxidos de grafenos sintetizados y utilizados</i>	51
Tabla 5. <i>Distribución de los distintos GO sintetizados en las muestras de flowbacks</i>	53
Tabla 6. <i>Resultados de algunos elementos determinados por ICP-MS en las muestras de roca</i>	57
Tabla 7. <i>Resultados de concentraciones de actividad radiactiva en Estados Unidos</i>	59
Tabla 8. <i>Resultados de concentraciones de actividad radiactiva en Egipto y Nigeria</i>	59
Tabla 9. <i>Identificación de las bandas de absorción del GO en el infrarrojo</i>	61
Tabla 10. <i>Factores de Transferencia de flowbacks sintéticos</i>	66
Tabla 11. <i>Resultados ICP-OES de las muestras de flowback sintéticas</i>	67
Tabla 12. <i>Valores de pH obtenidos en las muestras de flowbacks y fluido de fractura</i>	69
Tabla 13. <i>Resultados de concentración de actividad radiactiva en aguas de producción de la industria petrolera a nivel mundial</i>	70
Tabla 14. <i>Resultados ICP-OES de las muestras de flowback sintéticas con GO</i>	73

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Cadenas de desintegración del uranio (A) y torio (B) natural. Abreviaciones: d, días; h, horas; m, minutos; s, segundos; a, años.</i>	22
Figura 2. <i>Anatomía de una operación de fracturamiento hidráulico</i>	25
Figura 3. <i>Ejemplo de estructura esquemática del óxido de grafeno</i>	26
Figura 4. <i>Ubicación geográfica de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM)</i>	31
Figura 5. <i>Grafitos de diferentes tamaños utilizados en la síntesis del óxido de grafeno</i>	34
Figura 6. <i>Proceso de molienda e identificación de muestras de rocas</i>	35
Figura 7. <i>Configuración típica de un espectrómetro alfa</i>	36
Figura 8. <i>Espectrómetro gamma con detector de germanio</i>	38
Figura 9. <i>Esquema general del método de medición radiométrica por espectrometría alfa</i>	42
Figura 10. <i>Muestras de rocas originales de pozos del Valle Medio Magdalena (VMM) para medición gamma</i>	43
Figura 11. <i>Digestión por acidificación matricial</i>	44
Figura 12. <i>Simulación del fracturamiento hidráulico en laboratorio</i>	45
Figura 13. <i>Proceso de filtración posterior al fracturamiento hidráulico</i>	46

Figura 14. <i>Paso a paso de la síntesis del óxido de grafeno. (a) grafito pesado, (b) oxidación del grafito; (c) reducción de los residuos de la oxidación; (d) hidrólisis; (e) purificación; (f) sonificado; (g) muestra lista para liofilización y (h) obtención del GO</i>	48
Figura 15. <i>Equipo de reacción para la síntesis de nanocomposito de GO con magnetita</i>	50
Figura 16. <i>Procedimiento experimental de la interacción del GO con las muestras de flowbacks</i>	52
Figura 17. <i>Resultados de espectrometría alfa en muestras de rocas originales de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM)</i>	54
Figura 18. <i>Resultados de espectrometría gamma en muestras de rocas originales de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM)</i>	55
Figura 19. <i>Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1053</i>	58
Figura 20. <i>Espectro FTIR del GO con tamaño de grafito <math><38 \mu\text{m}</math></i>	60
Figura 21. <i>Espectro Raman del GO con tamaño de grafito <math><38 \mu\text{m}</math></i>	62
Figura 22. <i>Resultados de concentración de actividad radiactiva en muestras de Pizarra de la Sierra de Huelva con respecto al tiempo de reacción. (A: 7 días, B: 15 días y C: 20 días)</i>	63
Figura 23. <i>Resultados de espectrometría alfa en las muestras de flowback sintéticas</i>	65
Figura 24. <i>Concentraciones de actividad determinadas por espectrometría gamma con detector de pozo en las muestras de flowback sintéticas</i>	68
Figura 25. <i>Eficiencia de remoción de radionucleidos naturales con óxido de grafeno</i>	71

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Composición Multielemental por la técnica de ICP-MS en las muestras de rocas de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM).....	85
Apéndice B. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1046	88
Apéndice C. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1047	89
Apéndice D. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1048.....	90
Apéndice E. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1049	91
Apéndice F. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1050.....	92
Apéndice G. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1051	93
Apéndice H. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1051	94
Apéndice I. Espectro FTIR del GO con tamaño de grafito =38 μm	95
Apéndice J. Espectro FTIR del GO con tamaño de grafito >38 μm	96
Apéndice K. Espectro Raman del GO con tamaño de grafito =38 μm	97
Apéndice L. Espectro Raman del GO con tamaño de grafito >38 μm	98
Apéndice M. Resultados de concentración de actividad radiactiva de la serie ^{232}Th en los residuos sólidos de la simulación del fracturamiento hidráulico	99
Apéndice N. Resultados de concentración de actividad radiactiva de la serie ^{238}U en los residuos sólidos de la simulación del fracturamiento hidráulico	100

Resumen

Título: Evaluación del óxido de grafeno como agente secuestrante de radionucleidos naturales de las series uranio (U-238) y torio (Th-232) en aguas de retorno provenientes del fracturamiento hidráulico *

Autor: Reinel Andrés Echavez Márquez**

Palabras Clave: radionucleidos, remoción, no convencionales, fracturamiento hidráulico

Descripción:

Recientemente, nuevas tecnologías de extracción de hidrocarburos han sido desarrolladas, sin embargo, algunos problemas ambientales y de salud de los trabajadores no han sido evaluados en profundidad, tales como la transferencia de radionucleidos naturales desde la roca hacia las aguas presentes en la formación. Por ello, usando 8 muestras de roca de pozos procedentes de la Cuenca del Valle Medio Magdalena se realizaron estudios analizando la composición de radionucleidos naturales de las series ^{238}U y ^{232}Th , a través de las espectrometrías alfa y gamma, simulando la interacción roca-fluido que ocurre durante una operación de fracturamiento hidráulico.

La fracción líquida obtenida se colocó en interacción con distintos óxidos de grafeno (GO) previamente sintetizados por el método Tour-Marcano, evaluando la eficiencia de remoción de radionucleidos naturales. Adicionalmente, a todas las muestras se les determinó la composición química multielemental por las técnicas ICP-MS, ICP-OES y DRX, antes y después de la interacción con el GO. Las concentraciones de elementos y radionucleidos presentaron gran variabilidad, ratificando el diferente origen y localización de los pozos donde proceden las rocas estudiadas. Se midieron 60 elementos en cada muestra, mostrando una alta variabilidad: V (500 - >1000 ppm), Zn (360 – 3300 ppm), Ni (130 – 1440 ppm) y Cu (50 – 110 ppm).

En general, la composición química de las rocas está muy relacionada con las concentraciones de actividad radiactiva. En relación con los radioelementos naturales, el polonio y el torio fueron muy reactivos, con muy bajos valores de movilidad, mientras que el uranio es el elemento más móvil, con factores de transferencia cercanos al 5 %. El orden de movilidad encontrado fue: ($^{238}\text{U} \sim ^{234}\text{U} > ^{230}\text{Th} > ^{232}\text{Th} \sim ^{210}\text{Po}$). Finalmente, el GO mostró eficiencias de remoción en el rango 30 – 100 %, según el comportamiento químico de los radioelementos naturales y condiciones químicas de la muestra.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: MSc. José Carlos Cárdenas Montes. Codirectores: PhD. Germán González Silva; PhD. Enrique Mejía Ospino

Abstract

Title: Evaluation of graphene oxide as removal agent of natural radionuclides from uranium (U-238) and thorium (Th-232) series in flowbacks from fracking *

Author: Reinel Andrés Echavez Márquez **

Key Words: Radionuclides, removal, unconventional, fracking

Description

Recently, new technologies of hydrocarbons exploitation has been developed, however, some environmental problems and health injuries of workers have not been deeply evaluated, such as natural radionuclides transfer from the rock to water present into the formation. For this, using 8 rock samples from oilfields in the Middle Magdalena Valley Basin were realized several studies analyzing the composition of natural radionuclides of U-²³⁸ and Th-²³² series using gamma and alpha spectrometry and simulating the rock-fluid interaction that occur in a fracking operation.

The liquid phase obtained was put in interaction with several kinds of graphene oxides (GO) previously synthesized by Tour-Marcano Method, evaluating the removal efficiency of natural radionuclides. Additionally, the multielement composition of all samples were determined using ICP-MS, ICP-OES and XRD technics, before and after of the interaction with GO. Concentrations of chemical elements and radionuclides showed a high variability, ratifying the different origin and places of oil wells from where the rock samples come from. 60 chemical elements were measured in each sample, showing a high variability: V (500 - >1000 ppm), Zn (360 – 3300 ppm), Ni (130 – 1440 ppm) y Cu (50 – 110 ppm).

In general, the chemical composition of the rocks is very related with the radioactivity concentrations. In relation to natural radioelements, polonium and thorium were very reactive, with very low mobility values, while uranium is the element most mobile, with transfer factor near to 5 % . The mobility order found was: (²³⁸U ~ ²³⁴U > ²³⁰Th > ²³²Th ~ ²¹⁰Po). Finally, the GO showed removal efficiencies in a range between 30-100 %, according to chemical behavior of natural radioelements and chemical conditions of the sample.

* Research Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: MSc. José Carlos Cárdenas Montes. Codirectores: PhD. Germán González Silva; PhD. Enrique Mejía Ospino.

Introducción

Durante las últimas décadas, los avances en materia de fracturamiento hidráulico han tenido un auge significativo; sus procesos, análisis, investigaciones y desarrollos de esta técnica son un importante tema de discusión en el amplio mundo de los hidrocarburos no convencionales. Sin embargo, en Colombia a penas se está iniciando con el estudio de aplicación de este proceso, que podría significar la posibilidad de incorporación de recursos técnicamente recuperables y posteriores reservas de hidrocarburos en el país. Para dicha aplicación, es preciso tener en cuenta muchos factores que representarán el éxito de esta tecnología. Uno de ellos es el tema ambiental y el tratamiento del agua de retorno que viene de la formación posterior al fracturamiento hidráulico, denominada “*flowback*”. De acuerdo con el tipo de formación, esta agua puede estar contaminada, por radionucleidos naturales de las series naturales del ^{238}U y ^{232}Th , sales disueltas, metales pesados, etc., que impiden que ésta pueda ser usada en otros procesos industriales. Los materiales, ya sean sólidos o líquidos, que presentan concentraciones de radionucleidos naturales superiores a unos determinados valores umbrales se denominan materiales *NORM* (*Naturally Occurring Radioactive Materials*) (Almond et al., 2014). Colombia, por su parte, no cuenta con laboratorios especializados para medir bajos niveles de concentraciones de radionucleidos naturales, y tampoco se manejan procesos estandarizados aplicados para reducir o eliminar éstos del *flowback*.

Por lo antes descrito, se presenta este trabajo de investigación enmarcado en el Proyecto de Roca Generadora del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), ente de investigación de Ecopetrol S.A, en conjunto con el Grupo de Investigación de Modelamiento de Procesos de

Hydrocarburos (GMPH) en la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander, los laboratorios de Espectrometría de Masas (LEM) y Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) del Parque Tecnológico Guatiguará, y apoyado científicamente por el Centro de Investigación en Recursos Naturales, Salud y Medio Ambiente (RENSMA) en la Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva (España). Enlazando esfuerzos investigativos en tres grandes áreas del conocimiento, como son: yacimientos no convencionales en el estudio de la técnica de fracturamiento hidráulico; química mediante la síntesis de distintos tipos de óxidos de grafeno; y física aplicada en el estudio del comportamiento de los radionucleidos naturales en las operaciones realizadas en yacimientos no convencionales.

A través de los 3 capítulos de este libro, se resume de manera detallada la aplicación de tales áreas del conocimiento en la evaluación del óxido de grafeno como agente secuestrante de radionucleidos naturales en aguas de retorno provenientes del fracturamiento hidráulico. Inicialmente, son nombrados los antecedentes del proyecto, investigaciones con mayor relevancia al estudio aplicado, junto a los conceptos teóricos necesarios para la comprensión de las metodologías y procedimientos de trabajo. Seguidamente, se explican los protocolos experimentales aplicados y diseñados, iniciando con la descripción del área de estudio, en este caso la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM), continuando con el diseño experimental de la simulación del fracturamiento hidráulico en el laboratorio; posteriormente, la síntesis del óxido de grafeno en distintos tipos utilizando tres tamaños de grafito ($<38 \mu\text{m}$, $=38 \mu\text{m}$ y $>38 \mu\text{m}$) además de un nanocomposito con magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{GO}$); y por supuesto, la interacción del fluido de retorno (*flowback*) con los distintos óxidos de grafeno sintetizados. El último capítulo presenta un análisis y discusión de resultados basado en gráficos y valores obtenidos por las

técnicas de medición de espectrometría alfa y gamma, espectroscopía FTIR y Raman, ICP-MS, ICP-OES y DRX, las cuales son relacionadas para la comprensión de los resultados obtenidos.

Esta investigación pretende evaluar la capacidad de eliminación de radionucleidos del óxido de grafeno (GO) en muestras sintéticas de aguas de retorno. Para ello ha sido necesario previamente aprender y poner a punto una metodología de medida de radionucleidos naturales durante todas las fases de aplicación de la técnica de fracturamiento hidráulico y su posterior eliminación utilizando óxido de grafeno. A su vez, se definen variables como la composición multielemental de rocas y fluidos, mineralogía, salinidad y pH, con objeto de analizar su influencia en la liberación de radionucleidos desde la roca madre hacia el fluido de retorno. De igual manera, evalúa distintos tipos de óxidos de grafeno en la captura de radionucleidos naturales y metales pesados. Finalmente, los resultados del proyecto aportan significativamente a la aplicación de estudios ambientales necesarios en los futuros desarrollos de yacimientos no convencionales en Colombia.

1. Antecedentes y Marco Teórico

El presente capítulo describe, inicialmente, las tres investigaciones con mayor relevancia para el proyecto desarrollado, sirviendo de soporte a las técnicas y mediciones empleadas. Posteriormente, se desarrollan las bases teóricas a través de conceptos precisos en la comprensión de los siguientes capítulos y finalmente es presentado el marco legal, enmarcado en las legislaciones colombianas en cuanto al desarrollo de yacimientos no convencionales y manejo de residuos radiactivos.

1.1 Estado del Arte

Tres grandes investigaciones aplicadas son relevantes para ser referenciadas en este proyecto y el aporte al presente trabajo es de importancia según los resultados obtenidos por los autores. La primera de ellas fue presentada por (Romanchuk et al., 2013), quienes demostraron la eficacia del óxido de grafeno en la remoción de radionucleidos de larga vida en el agua contaminada, estudiando la interacción del GO con actínidos y los productos de fisión típicos, además de su cinética de sorción. Los investigadores concluyeron que el GO es mucho más efectivo en la eliminación de elementos transuránicos en disoluciones de desechos nucleares que otros absorbentes comúnmente utilizados como las arcillas de bentonita o el carbón activado.

Concklin (2014) desarrolló la segunda investigación de relevancia para este proyecto; el autor probó la capacidad del óxido de grafeno para atraer y retener radionucleidos como: ^{90}Sr , ^{137}Cs y uranio. En los resultados de su trabajo se encontró que los radionucleidos, al entrar en

contacto con el GO, precipitan sobre éste, demostrando nuevamente la capacidad de absorción efectiva de este material químico.

Recientemente, (Ain et al., 2020) desarrollaron la tercera investigación de gran soporte a este proyecto; demostrando la alta capacidad de adsorción de metales pesados del óxido de grafeno sintetizado con magnetita. Los autores describen una gran capacidad de limpieza de este material químico en aguas de consumo contaminadas con cationes de Pb^{+2} , Cr^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} y Ni^{+2} . Se concluyó además la desinfección completa de dichas aguas en niveles de adsorción a diferentes valores de pH.

1.2 Bases Teóricas

A continuación, son presentados los conceptos teóricos más relevantes para la comprensión del presente proyecto de investigación.

1.2.1 Radiactividad

La radiactividad fue descubierta por Henri Becquerel en 1896 cuando intentaba averiguar si los materiales fosforescentes emitían rayos similares o no. Becquerel descubrió que las sales de uranio emitían rayos que podían pasar a través de una lámina de metal o un vidrio delgado; convirtiéndose así en el primer científico en proporcionar evidencia de que parte de la radiación emitida por el uranio y sus sales eran similares en propiedades a los electrones. Más tarde, en 1898, Marie Curie descubrió que no solo el uranio emitía aquellos rayos, si no que el torio también lo hacía. Pierre y Marie Curie observaron que la intensidad de los rayos espontáneos emitidos por el uranio y el torio incrementaban a medida que la cantidad de uranio y torio incrementaba. De esta manera, concluyeron que estos rayos eran propiedad de los átomos de

uranio y torio, por lo tanto, decidieron acuñar estas sustancias como radioactivo. Adicionalmente, encontraron otro elemento radioactivo con propiedades químicas similares al bismuto al cual llamaron polonio y más tarde otro más con propiedades químicas cercanas al bario al que nombraron radio, del latín “radius” que significa “rayo”. Por lo descrito anteriormente, se define la radiactividad como un fenómeno natural que consiste en la emisión espontánea de partículas y/o radiación electromagnética por un núcleo inestable o desde una reacción nuclear (L’Annunziata, 2020).

El número de desintegraciones radiactivas en un tiempo particular es llamado actividad y se mide en Bequerelios (Bq). 1 Bq es una desintegración por segundo (dps). Por su parte, la antigua unidad Curio (Ci) es muy grande y corresponde a la actividad de 1 g de radio-226 (Grupe & Rodgers, 2016) y se convierte a Bq mediante el factor:

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$$

Para conocer cómo de “activa” o radiactiva es una determinada muestra, lo más fácil es contar el número de partículas que emite por unidad de tiempo. Sin embargo, el número de partículas emitidas por una fuente y el número de desintegraciones que se dan en ella no son necesariamente las mismas. Por convertir la velocidad de desintegración, en otras palabras, el número de desintegraciones por unidad de tiempo (actividad, A), de la fuente de número de átomos de dicha especie presente en la muestra se usa la Ecuación 1, la cual describe la actividad A :

$$A = \lambda N \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Consecuentemente, para esta ecuación, aparece una ley exponencial para A , dando origen a la Ecuación 2:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde A_0 es la actividad de la muestra en $t=0$ y A es la actividad en el instante de realizar la medida. Las dimensiones de A y T^{-1} en el S.I es la desintegración/segundo, mientras que la unidad de A es el bequerelio (Bq) que es equivalente a una desintegración por segundo o *dps*. La constante de desintegración (λ) y la semivida del radionucleido ($T_{1/2}$), o tiempo que ha de transcurrir para que se desintegren la mitad de los núcleos iniciales, son inversamente proporcionales y la relación se observa en la Ecuación 3:

$$T_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Es importante resaltar la diferencia entre actividad y masa. Si bien es cierto, la actividad está relacionada con la masa, pero no es la masa. Una muestra radioactiva de masa grande puede ser muy poco radioactiva (o activa) si la constante de desintegración de los núcleos que la forma es pequeña o, de otra manera, si su semivida es muy grande. Al contrario, una muestra de masa muy pequeña puede ser muy activa si está formada por núcleos con semivida muy pequeña.

En este orden de ideas, la concentración de actividad específica, A_e , es un concepto de suma importancia desde el punto de vista práctico con sustancias radioactivas y en dosimetría.

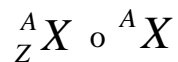
La actividad específica de una muestra es su actividad por unidad de masa (m) y se expresa normalmente en Ci/g o Bq/kg o Bq/m^3 . La Ecuación 4 muestra la actividad específica para una sustancia pura por un único radionucleido (Lawson, 1999):

$$A_e = \frac{A}{m} = \frac{\lambda N}{m} = \frac{\lambda N_a}{M} \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde N_a es el número de Avogadro y M la masa atómica relativa de la especie radioactiva considerada.

1.2.2 Radionucleidos Naturales

El término “nucleido” corresponde a una especie nuclear y se designa mediante el símbolo químico del elemento correspondiente, caracterizado a su vez por su número atómico (Z) y su número másico (A):



Para un elemento con número atómico, Z , es posible que tenga diferentes números másicos, A , por tener diferentes números de neutrones. Estos son llamados “isotopos” de un elemento; así los isotopos tienen el mismo comportamiento químico (porque tienen el mismo Z) pero tienen diferentes masas (Lawson, 1999).

En la naturaleza existen elementos radiactivos con semivida del orden de la edad de la Tierra, por lo que la vida ha coexistido con la radiactividad desde su aparición en la Tierra. Para

que un radionucleido pueda ser considerado de ocurrencia natural, al menos una de las siguientes condiciones debe tener (L'Annunziata, 2020):

1. El radionucleido estaría producido continuamente en la Tierra o en su atmosfera por un fenómeno natural.
2. El radionucleido tendría una vida muy grande, del orden de $\geq 10^9$ años.
3. El radionucleido tendría un radionucleido de corta vida en equilibrio secular con un radionucleido padre de ocurrencia natural.

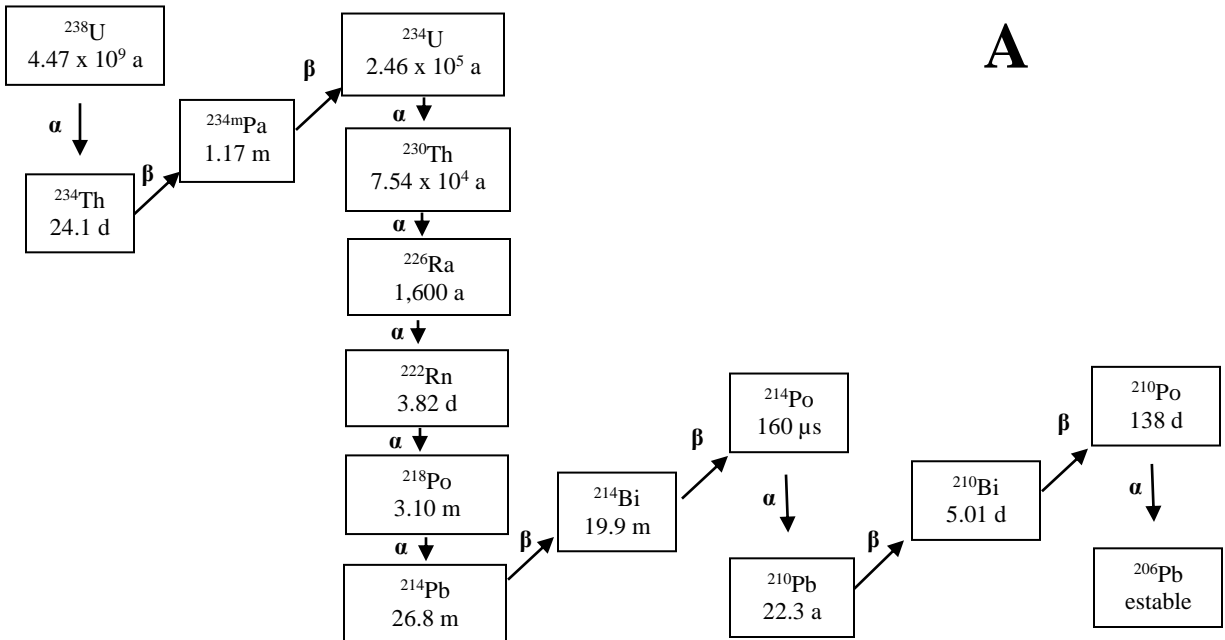
En este sentido, los radionucleidos naturales se clasifican en “primigénicos” y “cosmogénicos”. Los primeros son aquellos para los que la semivida del cabeza de la serie radiactiva está en el orden o superior a la edad de la Tierra, razón por la que aún permanecen en ésta. Por el contrario, los radionucleidos cosmogénicos poseen una semivida pequeña en comparación con la de la Tierra, pero están presente en la Tierra porque constantemente se están formando en la atmósfera por las reacciones nucleares que genera la radiación cósmica al impactar sobre los átomos que la forman (L'Annunziata, 2020). Es así, como surge de esta manera el término NORM (*Naturally Occurring Radioactive Materials*), referido en concreto a los materiales que debido a ciertas actividades naturales o artificiales contienen radionucleidos naturales (World Nuclear Association, 2020).

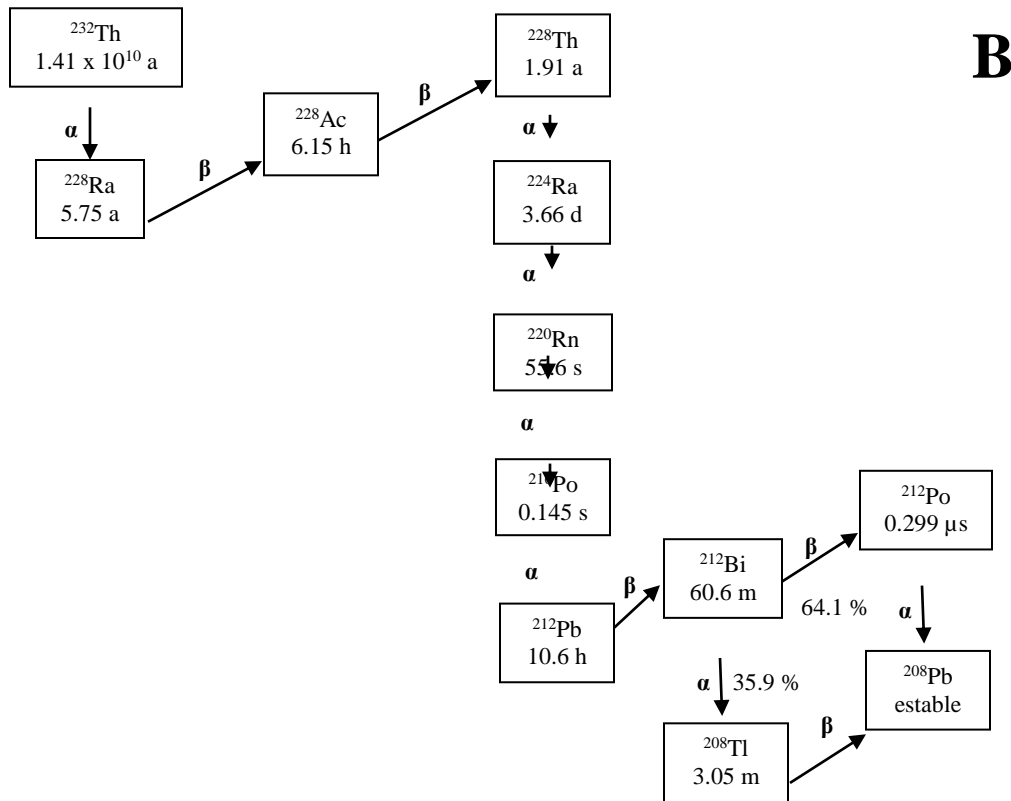
Existen tres cadenas de desintegración de radionucleidos naturales, las cuales comienzan con uno de los tres nucleidos padres con semivida larga. Estas tres cadenas de desintegración son entonces: ^{238}U , ^{235}U y ^{232}Th (L'Annunziata, 2020). Para efectos de investigación, se describen en este trabajo las cadenas de ^{238}U y ^{232}Th .

Los radioisótopos primordiales fueron originados por la fusión de núcleos elementales múltiples durante una o más supernovas hace unos 6000 millones de años. Estos isotopos no se han desintegrado en su totalidad debido a que sus semividas son tan grandes que hoy existen todavía muchos átomos por desintegrarse. Los radioisótopos secundarios (conocidos también como isotopos hijos) como el ^{226}Ra son productos de la desintegración de algunos radioisótopos primordiales. ^{238}U y ^{232}Th se desintegran a través de una serie de elementos radiactivos, incluyendo ^{226}Ra y ^{228}Ra respectivamente, mientras que ^{40}K , otro radionucleido primordial, se desintegra directamente un isotopo estable (no radiactivo) ^{40}Ar o ^{40}Ca (Nelson et al., 2015). La Figura 1 muestra las cadenas de desintegración de ^{238}U y ^{232}Th , especificando el tipo de desintegración (alfa o beta) y la semivida de cada radioisótopo.

Figura 1.

Cadenas de desintegración del uranio (A) y torio (B) natural. Abreviaciones: d, días; h, horas; m, minutos; s, segundos; a, años.





Nota: Bolívar, J. P., Pérez, S., & Padilla, A. (2017). *Medida de Radionucleidos por Espectrometría Alfa con Detectores de Semiconductor*. Universidad de Huelva - España

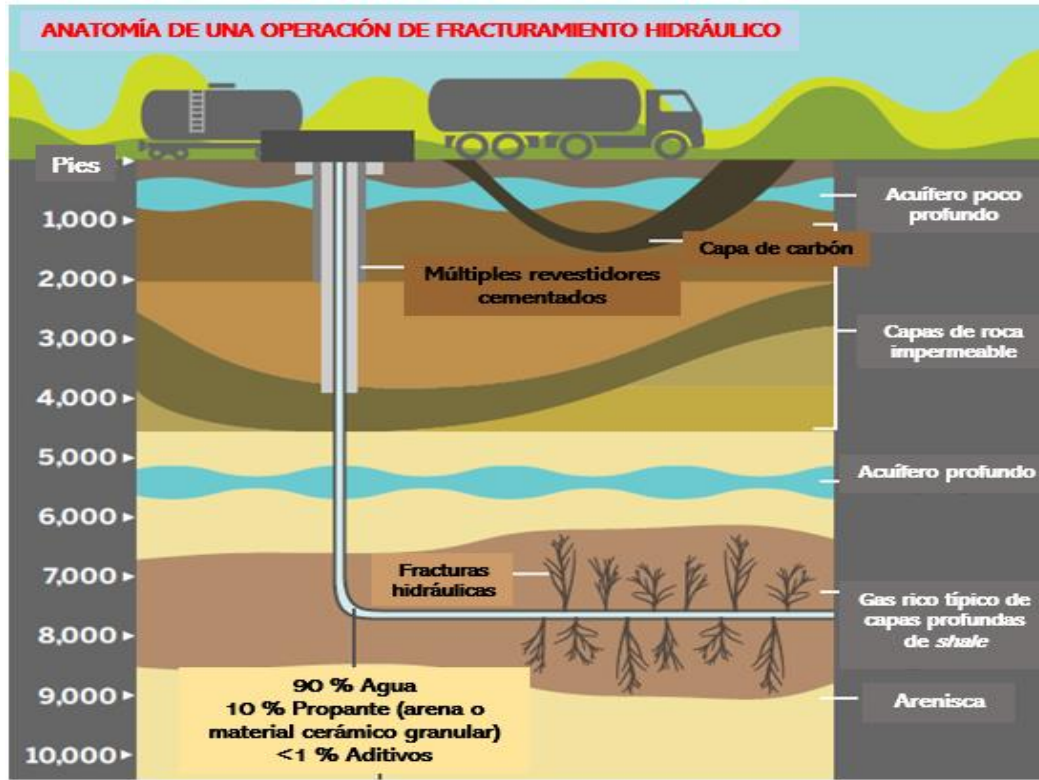
1.2.3 Fracturamiento Hidráulico

El fracturamiento hidráulico (en inglés “*fracking*”) es una técnica en la cual se inyectan fluidos a alta presión al pozo con el propósito de llegar a la formación y generar fracturas. Este proceso es utilizado para incrementar la permeabilidad de las rocas en las que dicha propiedad es baja. Así, mediante las fracturas generadas se crean canales de flujo para extraer los hidrocarburos almacenados (Allen et al., 2019). El objetivo mecánico del fracturamiento hidráulico es incrementar el contacto entre la formación y la fractura. El resultado de las

fracturas es la intersección de billones de minúsculos poros entre la roca que permiten el flujo de fluidos dentro de ésta (Miskimins, 2019).

Esta técnica utiliza un fluido viscoso llamado *fluido de fractura*, el cual es bombeado a la formación de interés a través del pozo ya perforado. Dicho fluido está típicamente compuesto por 90 % de agua, 10 % de propante (arena o material cerámico granular) y menos de 1 % de una variedad aditivos químicos comerciales; tal composición se dispone de acuerdo con las condiciones del pozo y de la formación a tratar (Ritter, 2014). Sin embargo, en formaciones de areniscas y carbonatos es aplicado, generalmente, un proceso previo a la inyección de este fluido, denominado *acidificación matricial*, se trata de un tratamiento de estimulación mediante la inyección de un ácido reactivo que mejora la permeabilidad de la formación evadiendo así el uso de propantes para mantener la fractura abierta durante el fracturamiento hidráulico. Las operaciones de acidificación matricial se realizan idealmente a una tasa alta, pero con presiones por debajo de la presión de fractura, permitiendo que el ácido penetre en la formación y se extienda, evitando de esta manera daños a la formación (Schlumberger, 2020). La Figura 2 muestra la anatomía de un proceso de fracturamiento hidráulico, visualizando la creación de fracturas a las profundidades típicas de este proceso.

Figura 2.

Anatomía de una operación de fracturamiento hidráulico

Nota: Ritter, S. K. (2014). A New Way Of Fracking. *Chemical & Engineering News*, 92(19), 3

1.2.4 Fluido de Retorno (Flowback)

Una vez finaliza el proceso de fracturamiento hidráulico la presión es liberada, como resultado, la mayoría del agua del fluido de fractura inyectado retorna a la superficie dentro de un importante número de días o semanas, esto es considerado como el fluido de retorno (o en inglés “*flowback*”) (Li et al., 2020). La mayoría de las formaciones *shales* contienen cantidades de elementos químicos potencialmente nocivos y componentes que pudieran disolverse en el fluido de fractura los cuales retornan a la superficie a través del fluido de retorno. Estos incluyen

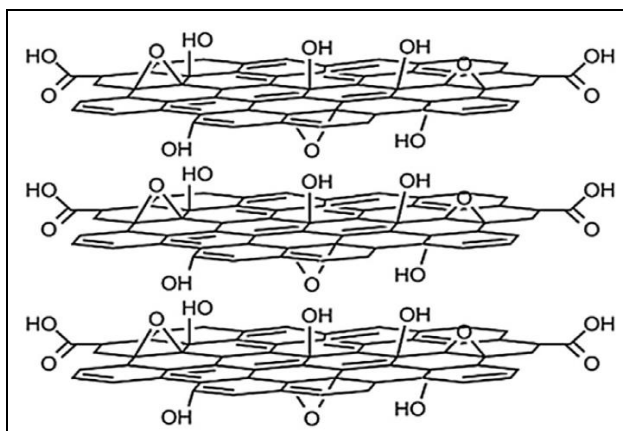
trazas de elementos tales como mercurio, arsénico y plomo; radioelementos naturales (radio, torio, uranio) y compuestos orgánicos volátiles (Speight, 2020).

1.2.5 Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno (GO) es un derivado altamente oxidado del grafeno compuesto de diversos grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como: carbonilo, hidroxilo, epoxi y carboxilo; debido a esto, tiene la característica de ser extremadamente hidrofílico, haciendo de éste un producto ideal para ser usado en soluciones acuosas y expandir sus aplicaciones (Zhao et al., 2021). Un ejemplo gráficamente representado se encuentra en la Figura 3.

Figura 3.

Ejemplo de estructura esquemática del óxido de grafeno



Nota: Lingamdinne, L. P., Choi, Y.-L., Kim, I.-S., Yang, J.-K., Koduru, J. R., & Chang, Y.-Y. (2017). Preparation and characterization of porous reduced graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite for adsorption removal of radionuclides. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 145-156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.035>

1.2.6 Métodos de Síntesis del Óxido de Grafeno

Uno de los primeros en realizar una síntesis de óxido de grafeno fue Brodie (1859), este químico estadounidense preparó óxido de grafito altamente oxidado con una relación C/O/H de alrededor de 2,2/1/0,8 mediante la oxidación del grafito usando una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico. Más tarde, Staudenmaier modificó el Método de Brodie reemplazando el agente oxidante por una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico (Young et al., 2012). En la década de los 50 Hummers & Offeman (1958) aplicaron un método que es el más utilizado hoy en día, usando agua libre y una mezcla de nitrato de sodio (NaNO_3), permanganato de potasio (KMnO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado; los autores reportaron baja peligrosidad y mayor eficiencia en comparación con los métodos anteriores. Recientemente, Marcano et al. (2010), mejoraron el Método de Hummers excluyendo el NaNO_3 , incrementando la cantidad de KMnO_4 , y modificando la reacción en una relación 9:1 de la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$. Este método tiene la ventaja de poseer un protocolo simple, mayor rendimiento y eficiencia, menos defectos y durante la oxidación no existen desprendimientos de gases tóxicos.

1.3 Marco Legal

La Tabla 1 describe las normativas específicas vigentes comprendidas en el desarrollo de esta investigación; incluyendo las operaciones de fracturamiento hidráulico en Colombia, así como el manejo de desechos radioactivos provenientes de procesos industriales.

Tabla 1.

Normativas colombianas específicas para la investigación

Norma	Descripción
Ley 1955 de 2019	Titulada “Pacto por Colombia, Pacto por la equidad”, destaca en su Capítulo 2 la legalidad para el sector ambiental y minero energético
Ley 1955 de 2019	Titulada “Pacto por Colombia, Pacto por la equidad”, destaca en su Capítulo 2 la legalidad para el sector ambiental y minero energético
Resolución 0421 de 2014	Por la cual se adoptan los términos para la elaboración del Estudio de Impacto Ambiental para los proyectos de perforación exploratoria de hidrocarburos y se toman otras determinaciones.
Resolución 90341 de 2014	Por la cual se establecen requerimientos técnicos y procedimientos para la exploración y explotación de hidrocarburos en yacimientos no convencionales
Resolución 180005 de 2010	Por la cual se adopta el reglamento para la gestión de los desechos radioactivos en Colombia
Decreto 050 de 2018	Decreto único reglamentario del sector ambiente y desarrollo sostenible en relación con los Consejos Ambientales Regionales y la Macrocuencas (CARMAC), el ordenamiento del recurso hídrico y vertimientos.

2. Objetivos

Los objetivos definidos en esta investigación son los siguientes:

2.1 Objetivo General

Evaluar el óxido de grafeno como agente secuestrante de radionucleidos naturales de las series uranio (^{238}U) y torio (^{232}Th) en aguas de retorno provenientes del fracturamiento hidráulico.

2.2 Objetivos Específicos

1. Identificar los radionucleidos presentes en las rocas a utilizarse en muestras sintéticas de aguas de retorno provenientes del fracturamiento hidráulico (*flowback*) mediante datos y técnicas experimentales.

2. Preparar aguas sintéticas que simulen la composición del *flowback* en cuanto a la interacción del fluido de fractura con la roca, determinando la concentración *Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM)* para campos del Valle Medio Magdalena (VMM).

3. Obtener experimentalmente óxido de grafeno con diferentes tamaños de grafito para su evaluación en la captura de radionucleidos.

4. Evaluar cuantitativamente la capacidad del óxido de grafeno en el secuestro de los radionucleidos mediante técnicas experimentales de radioactividad.

3. Materiales y Métodos

Este capítulo describe inicialmente el área de estudio del proyecto, los materiales y métodos utilizados tales como rocas, grafito y fluido de fractura, así como también las técnicas de medición y experimentos diseñados.

2.1 Descripción del área de estudio

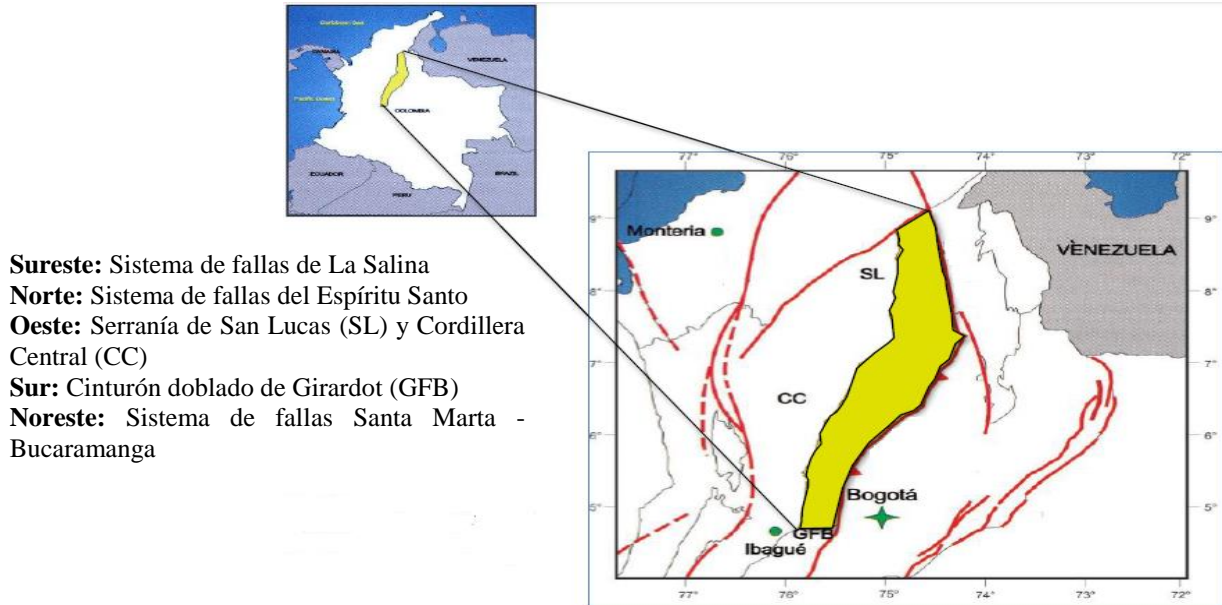
A continuación, se presenta una descripción de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM), representando el punto de partida de este estudio.

2.1.1 Cuenca Valle Medio Magdalena

Es una cuenca intramontaña, localizada geomorfológicamente entre las cordilleras Oriental y Central de Los Andes colombianos, con una extensión aproximada de 34000 km². Se encuentra comprendida por los departamentos de Boyacá, Santander, Cundinamarca y Antioquia (ANH, 2012). La Figura 4, muestra su ubicación geográfica, observando así sus límites: Al Norte con el sistema de fallas del Espíritu Santo y por el Nororiental con el sistema de fallas Santa Marta – Bucaramanga, mientras que al Oeste se encuentra limitada con la Cordillera Oriental y se separa de la Cuenca del Valle Superior del Magdalena por la Falla de Ibagué y el Cinturón Plegado de Girardot.

Figura 4.

Ubicación geográfica de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM)



Nota: UPME. (2018). *Evaluación de las Cuenas y Estructuración de escenarios de oferta de Hidrocarburos convencionales y No Convencionales*. Unidad de Planeación Minero Energética

Según su caracterización geológica, el sistema petrolífero de la cuenca del Valle Medio de Magdalena lo componen (UPME, 2018):

- Las formaciones Paja, Tablazo, Rosa Blanca y La Luna como roca fuente (generadora).
- Las formaciones La Paz, Esmeraldas, Colorado, Mugrosa, Umir y Lisama como roca reservorio.
- Las formaciones Simití, Paja, Lisama, Umir, Esmeraldas, Colorado, Mugrosa y los *shales* de La Paz como roca sello.

En la cuenca del Valle Medio Magdalena, específicamente en la formación La Luna, se estima un potencial de reservas de más de 5000 millones de barriles, las cuales corresponden a tres veces más de las reservas actuales de Colombia. En este sentido, la Agencia Nacional de Hidrocarburos (ANH) y Ecopetrol estudian la posibilidad de desarrollar los primeros pilotos de fracturamiento hidráulico en esta zona (Martínez-Sánchez & Jiménez Díaz, 2019).

2.2 Muestras y Materiales

Las muestras de rocas, fluido de fractura y distintos grafitos utilizados son descritos a continuación.

2.2.1 Muestras de Rocas

De la cuenca del Valle Medio Magdalena, se obtuvieron 8 muestras de rocas de pozos operativos a diferentes profundidades, las cuales se describen a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2.

Muestras de rocas de pozos del Valle Medio Magdalena (VMM).

Pozo	Profundidad (pies)
P-1046	9300
P-1047	9600
P-1048	9800
P-1049	11400
P-1050	11500
P-1051	12600
P-1052	12700
P-1053	14500

2.2.2 Fluido de Fractura Sintético

La simulación del fracturamiento hidráulico en laboratorio requería la aplicación de un fluido de fractura con composición química similar a los utilizados comercialmente en las operaciones reales de este tipo. En las instalaciones del Laboratorio de Radioquímica perteneciente al área de Física Aplicada de la Universidad de Huelva (España) fue preparado el fluido de fractura sintético siguiendo la composición química descrita en la Tabla 3, la cual especifica, además, la función de los compuestos empleados.

Tabla 3.

Composición del fluido de fractura sintético.

Función	Producto químico	% en masa
-	Agua	82,35
Surfactante	Isopropanol	8,5
Fracturante	Sulfato de amonio	1
Buffer (Ajuste de pH)	Carbonato de potasio	1.1
Fluido de acarreo	Cloruro de bario	2
Inhibidor de arcillas	Cloruro de sodio	5
Inhibidor de parafinas	Tolueno	0,05

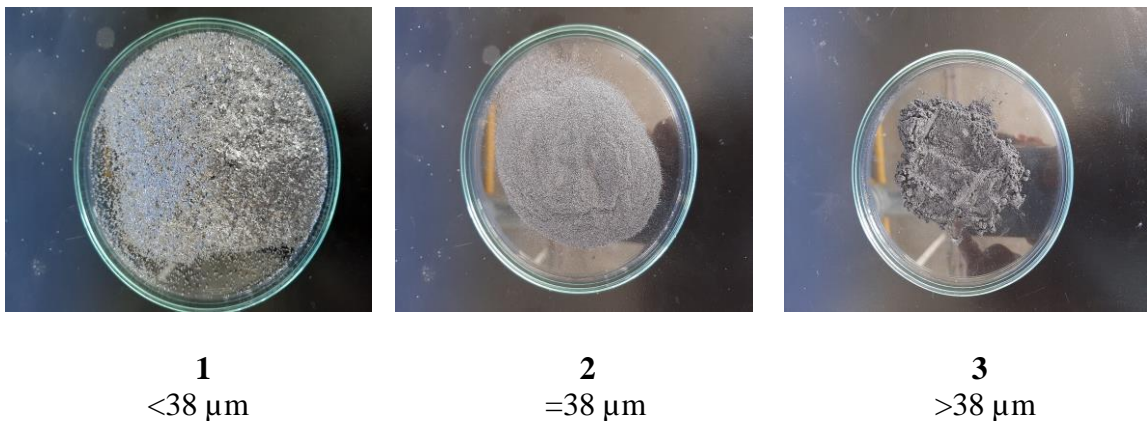
2.2.3 Grafitos

Los distintos óxidos de grafeno obtenidos para esta investigación fueron sintetizados en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) del Parque Tecnológico Guatiguará, ente de investigación adscrito a la Universidad Industrial de Santander. Esta síntesis

inició con la selección y acondicionamiento del grafito; para ello fueron tomados tres tipos de grafito con diferentes tamaños, según se muestra en la Figura 5.

Figura 5.

Grafitos de diferentes tamaños utilizados en la síntesis del óxido de grafeno



2.3 Pretratamiento de muestras

Las muestras de rocas provenientes de los pozos de la cuenca del Valle Medio Magdalena fueron pretratadas en un proceso de molienda haciendo uso de un mortero de ágata y secadas en una estufa a 50 °C hasta peso constante, y posterior a ello se identificaron con el nombre del pozo y la profundidad correspondiente, así como se presenta, a modo de ejemplo, en la Figura 6.

Figura 6.

Proceso de molienda e identificación de muestras de rocas



2.4 Técnicas de Medición de Radionucleidos Naturales

Las técnicas de medición de radionucleidos naturales fueron desarrolladas y aplicadas en las instalaciones del Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva (España) y se describen como sigue.

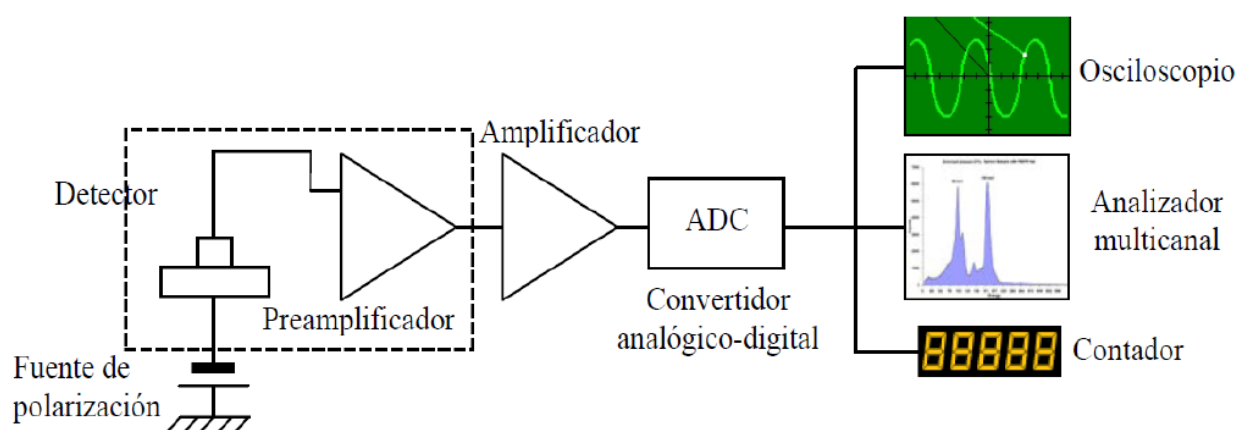
2.4.1 Espectrometría Alfa

Dependiendo del tipo de radionucleido, la energía de las partículas alfa oscila entre aproximadamente los 3 y 8 MeV. La espectrometría alfa, se basa en la medida de las partículas alfa, que llegan a un detector, situado en una cámara sometida a vacío (inferior a 1 torr). Cuando las partículas alfa llegan al detector, se produce una señal electrónica que es captada por un analizador multicanal (MCA), que genera un espectro digital en el que se reparten las partículas detectadas en función de su energía. Este espectro es analizado y representado con el software adecuado en un ordenador. A partir del número de partículas detectadas a una determina energía (pico), se puede identificar el radionucleido y calcular su concentración de actividad en una

muestra. Típicos radionucleidos naturales medidos por esta técnica son: ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{226}Ra y $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ (Bolívar et al., 2017). La Figura 7 muestra la configuración típica de un espectrómetro alfa:

Figura 7.

Configuración típica de un espectrómetro alfa



Nota: (Bolívar et al., 2017)

Por otra parte, es preciso mencionar que la técnica de espectrometría alfa requiere de un procedimiento radioquímico previo a su medición en el espectrómetro; en el cual, los radionucleidos a medir son separados y medidos uno a uno. Este procedimiento es explicado detalladamente en la sección 2.7.1.

2.4.2 Espectrometría Gamma

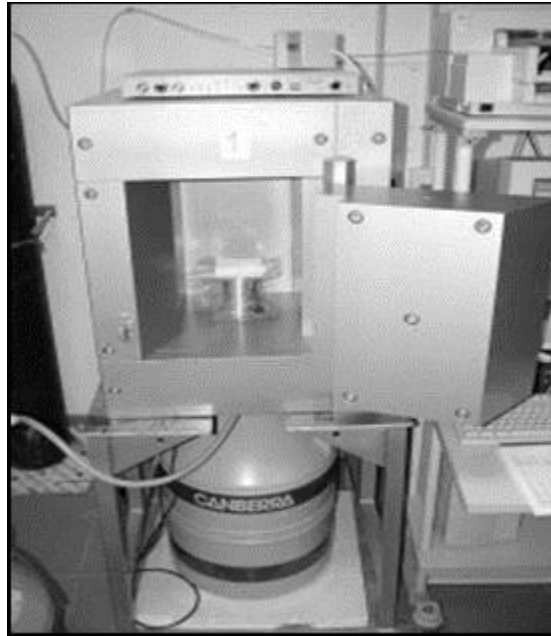
La espectrometría gamma consiste en la obtención del espectro de las emisiones gamma que emiten los radioisótopos contenidos en una muestra, esto es, el histograma de la cantidad de emisiones gamma (fotones) detectadas para cada energía gamma posible. Originalmente la

espectrometría gamma se ha realizado con detectores de centelleo sólido, especialmente con ioduro de sodio dopado con talio, NAI(Tl). Dependiendo de las características del cristal y la electrónica asociada, puede considerarse de baja o mediana resolución. Recientemente se han desarrollado detectores de material semiconductor como, Si, Ge, CdTe, entre otros, cuya resolución es muy alta. En estos materiales la conducción es óptima para bajas temperaturas (Ramadhan & Abdullah, 2018).

El carácter multielemental de la espectrometría gamma permite medir todos los radionucleidos emisores de gamma de manera simultánea, a diferencia de otras técnicas, como la espectrometría alfa, donde es necesario desarrollar métodos selectivos (procesos radioquímicos previos), ya que el rango de energías de las partículas alfa emitidas por muchos radionucleidos se solapan (Martínez, 2005). La Figura 8 muestra el espectrómetro gamma con detector de germanio, perteneciente al Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias Experimentales de la Universidad de Huelva (España), equipo utilizado en la presente investigación.

Figura 8.

Espectrómetro gamma con detector de germanio



2.5 Otras técnicas de medición

El resto de las técnicas de medición aplicadas en este proyecto se describen a continuación. Estas fueron realizadas con la colaboración de varios laboratorios: *Activation Laboratories Ltd* (Ontario, Canadá) para ICP-MS, ICP-OES y DRX; Laboratorio de Investigación y Control Agroalimentario LICAH (Universidad de Huelva, España) para ICP-OES; Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (España) CITIUS para DRX; y Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) para espectroscopia FTIR y Raman.

2.5.1 Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

Por sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)* es una técnica de medición de precisión en caracterización multielemental de materiales sólidos, obteniendo resultados con muy bajos límites de detección en rangos de partes por trillón (ppt) y partes por millón (ppm). Mediante complejos procesos de bombeo, la muestra en estado líquido entra al nebulizador, que la convierte en microgotas del orden de la micra, y a continuación este aerosol entra en la antorcha de plasma, donde se ioniza la muestra, seguidamente el haz de iones positivos se selecciona en un espectrómetro de masas por su relación masa/carga (m/z), que finalmente se miden en un conjunto de detectores. Para cada relación m/z se obtiene un pico, cuya área neta (número de iones detectados) permite calcular la concentración de la especie química a la que corresponde a través de una calibración. (Thomas, 2004).

2.5.2 Espectrometría de Emisión Óptica (ICP-OES)

Por sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)*, utiliza el mismo principio de medición que el ICP-MS. La diferencia radica en la modificación del espectrómetro. En el ICP-OES, el plasma es usado para generar fotones de luz para la excitación de electrones de un átomo en estado fundamental a un nivel de mayor energía permitiendo de esta manera medir la composición multielemental de la muestra en estado líquido (Hou et al., 2016).

2.5.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Es una técnica que permite medir la fracción cristalina de muestras sólidas (en este caso rocas) mediante una difracción generada por ondas electromagnéticas basadas en las ecuaciones

de Maxwell. La difracción de rayos X exhibe que el campo electromagnético está coherentemente deflectado al potencial eléctrico o magnético de la muestra en estudio mediante un espectro que es interpretado a través de un software el cual realiza el análisis y cálculos de las fracciones mineralógicas, así como de la fracción amorfa (Seeck & Murphy, 2015). Para esta investigación se utilizó el software *Match!3* de la empresa *Crystal Impact*.

2.5.4 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Es utilizada para determinar la presencia de grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno. El espectro FTIR del GO puede estar compuesto de varios picos los cuales son asignados a los diferentes grupos funcionales presentes. A diferentes niveles de reducción, las posiciones de los picos asociados con los diferentes grupos decrecen, nuevos picos surgen, mientras que otros no son afectados. Este patrón de comportamiento dependerá del método de reducción (Khan, 2017).

2.5.5 Espectroscopia Raman

En 1928, Chandrasekhra Venkata Raman descubrió el fenómeno que hoy en día lleva su nombre. Raman usó la luz solar como fuente y un telescopio como colector, mientras que los detectores eran sus ojos (Naushad, 2019). El espectro Raman del GO consiste básicamente de un ancho pico D (≈ 1350 cm) y un pico G (≈ 1580 cm), además de un amplio y débil bulto extendido desde 2681 hasta 3050 cm (Gao, 2015). La espectroscopia Raman puede proveer información importante respecto a las configuraciones de unión de átomos en las estructuras de carbón. Esta técnica se basa en iluminar un material con un láser observando como la dispersión inelástica con vibraciones de red o fonones afecta la energía de los fotones (Raza, 2012).

2.6 Control de Calidad

Por ser un proyecto de investigación con diseños experimentales nuevos y aplicaciones novedosas, el control de calidad estuvo enmarcado en la aplicación de las metodologías planteadas utilizando una muestra de roca metamórfica del tipo Pizarra procedente de la Sierra de Huelva (España), la cual sirvió para evaluar parámetros como tiempo y temperatura de reacción en la simulación del fracturamiento hidráulico, interacción y acción del fluido de fractura sintetizado en el proceso de movilidad de radionucleidos, así como también la aplicación de las técnicas de medida de radionucleidos naturales (espectrometría alfa y gamma) y de composición multielemental tales como ICP-MS, ICP-OES y DRX.

Adicionalmente, se realizó una muestra en blanco (fondo) la cual no contenía ningún tipo de material sólido (roca), validando de esta manera los resultados obtenidos. Así mismo, una réplica, es decir, la repetición de un experimento con el mismo tipo de roca, y sus mediciones pertinentes para validar el proceso experimental. Las metodologías y técnicas de experimentación utilizadas en esta investigación son descritas en la siguiente sección.

2.7 Experimentos

Basados en los resultados del control de calidad, las técnicas experimentales definidas fueron las siguientes:

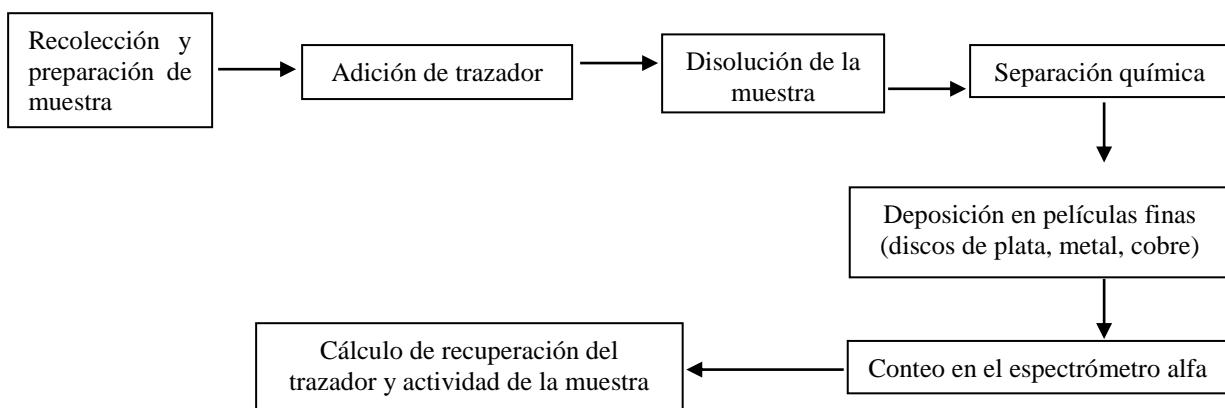
2.7.1 Radioquímica para Espectrometría Alfa

Como se comentó anteriormente, la espectrometría alfa requiere de un procedimiento radioquímico para el aislamiento químico de los radioelementos de interés (U, Th, Po y Ra) previo a su recuento en el espectrómetro alfa. Durante este proceso, los radionucleidos naturales

son separados uno a uno y depositados en finas películas sobre diferentes materiales, para evitar la autoabsorción de las partículas alfa, las cuales se detectan (cuentan) en el sistema de espectrometría alfa. Los espectros obtenidos son analizados para los cálculos de las concentraciones de actividad radioactiva de cada radioisótopo haciendo uso de la Ecuación 1 y Ecuación 2. La Figura 9 presenta un esquema generalizado del proceso radioquímico utilizado.

Figura 9.

Esquema general del método de medición radiométrica por espectrometría alfa



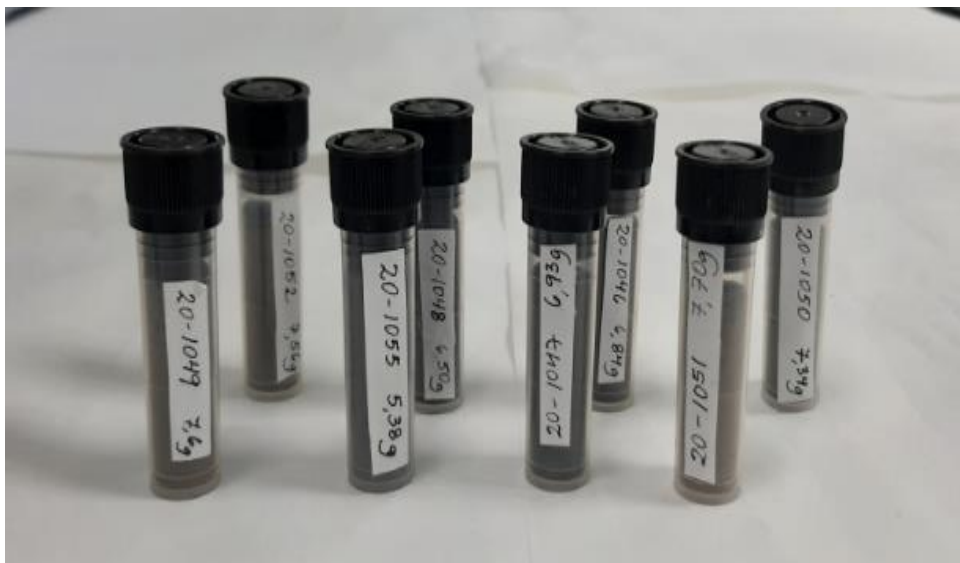
2.7.2 Preparación de muestras para Espectrometría Gamma

Una vez las muestras fueron sometidas al proceso de pretratamiento, parte de ellas (5 g aproximadamente) son envasadas y preparadas para la medición por espectrometría gamma en detector de germanio de tipo pozo. Como se comentó en secciones anteriores, esta técnica de medición tiene la ventaja de no poseer un proceso radioquímico previo, como en el caso de la espectrometría alfa. De esta manera, las muestras son medidas de manera directa, en este caso, haciendo uso del espectrómetro gamma con detector de germanio. En la Figura 10 se observan

las 8 muestras de rocas originales de los pozos del Valle Medio Magdalena (VMM) listas para su medición gamma.

Figura 10.

Muestras de rocas originales de pozos del Valle Medio Magdalena (VMM) para medición gamma



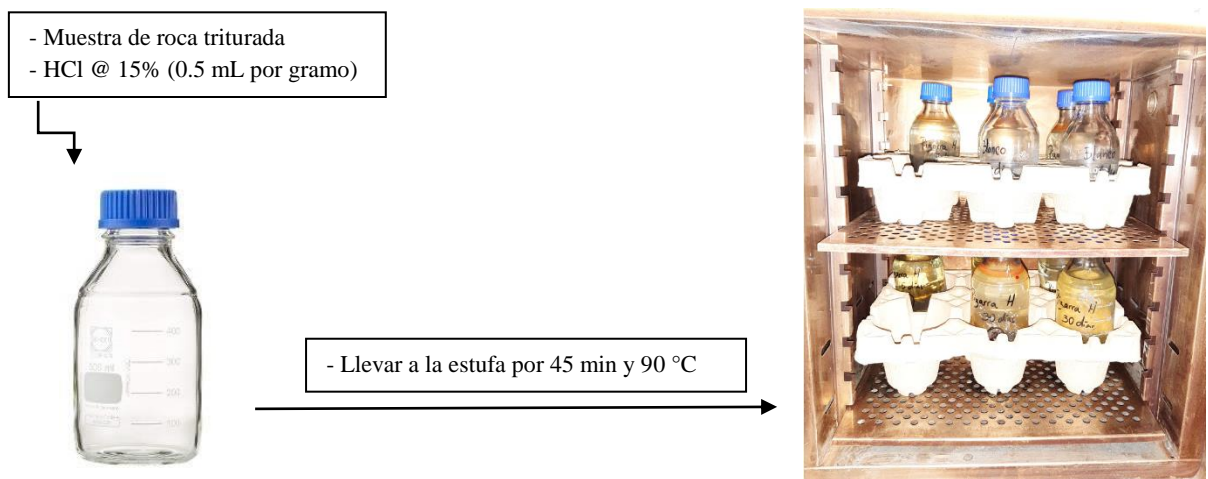
2.7.3 Simulación del Fracturamiento Hidráulico

Antes de describir el proceso de preparación de estas muestras, es preciso destacar que esta investigación considera la síntesis de estos fluidos debido a que, en Colombia, a la presente fecha, no se ha desarrollado de manera oficial ningún proyecto piloto de fracturamiento hidráulico, en tal sentido se obtuvieron las muestras sintéticas de *flowback* siguiendo, parcialmente, procedimientos específicos del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), los cuales fueron adaptados al presente proyecto.

La Figura 11 presenta el proceso preliminar del experimento, el cual consiste en la digestión con ácido clorhídrico (HCl) al 15 % de concentración, simulando así la acidificación matricial.

Figura 11.

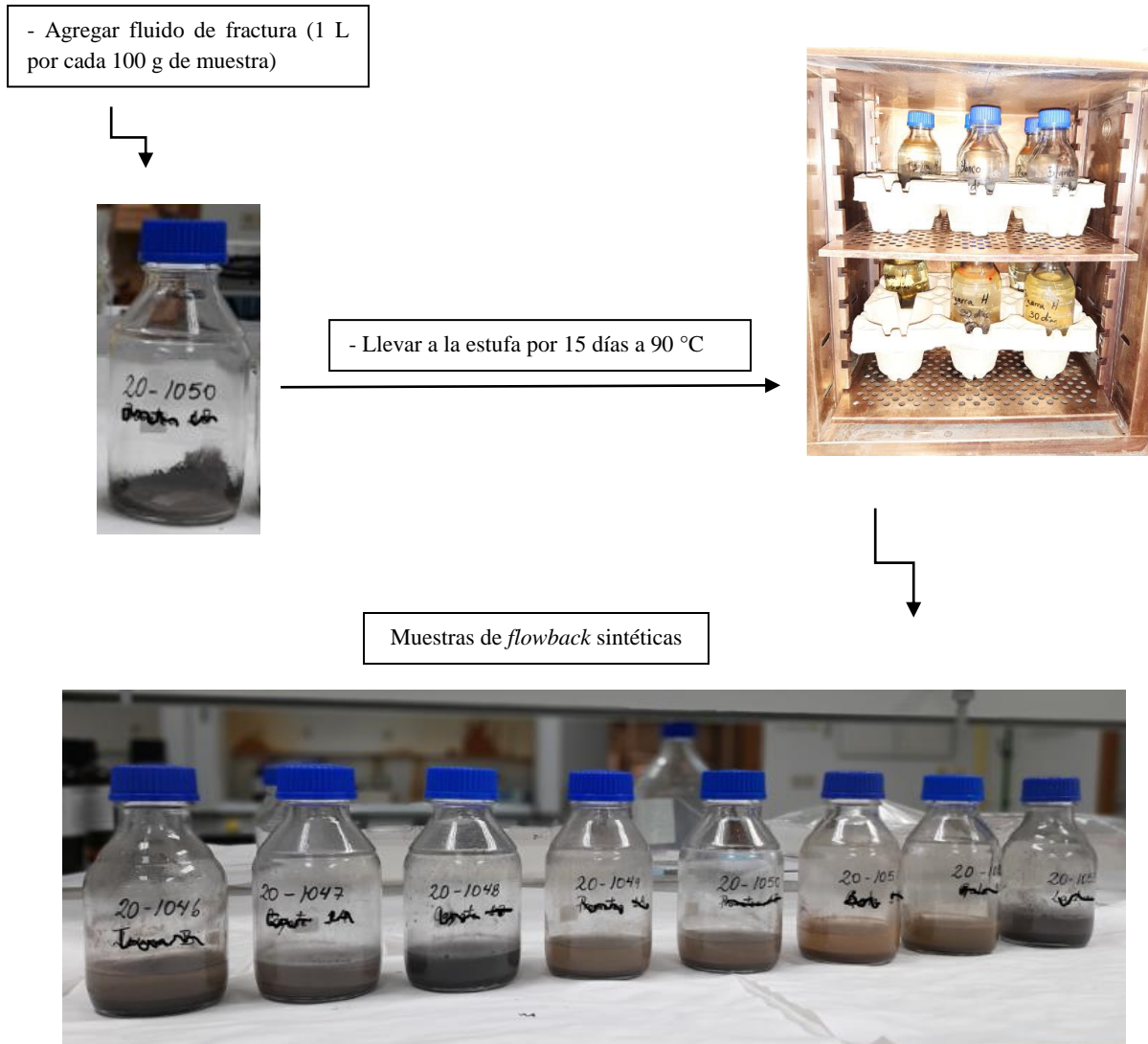
Digestión por acidificación matricial



Una vez las muestras finalizaron el proceso de reposo natural, se agregó el fluido de fractura en una relación de volumen de 1 L por cada 100 g de roca. Como lo describe la Figura 12, las muestras se dejan reaccionando en la estufa por un período de 15 días a una temperatura de 90 °C, obteniendo posteriormente los *flowback* sintéticos.

Figura 12.

Simulación del fracturamiento hidráulico en laboratorio

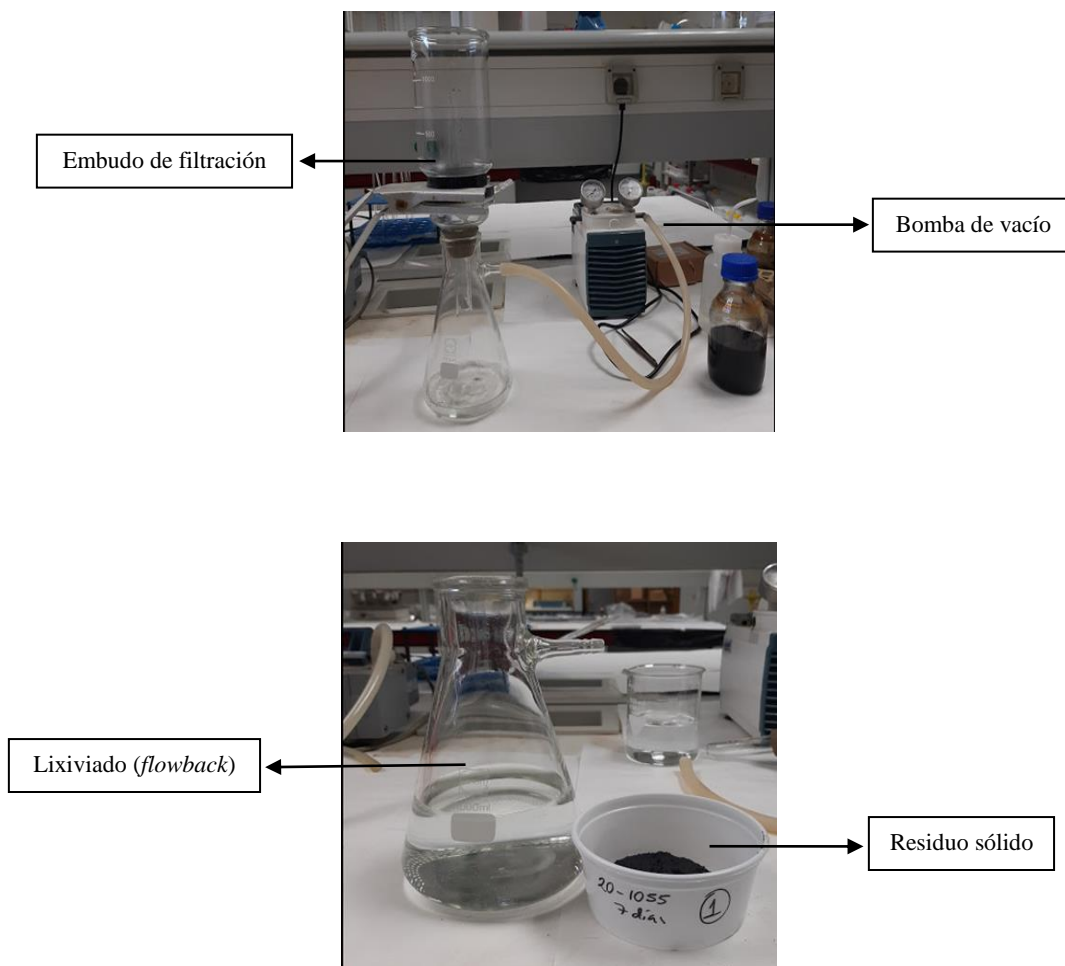


Finalmente, la Figura 13, describe el proceso de filtrado como método de separación de las fases presentes; especificando los materiales y equipos utilizados. Al final del proceso, se obtuvo una fase sólida denominada “residuo” la cual contiene toda la matriz de roca junto a las partículas precipitantes de los compuestos químicos utilizados en la preparación del fluido de fractura; por su parte, la fase líquida denominada “lixiviado” es el “*flowback*” obtenido. Ambas

fases fueron sometidas a las técnicas de medición radiométrica y de composición multielemental correspondiente.

Figura 13.

Proceso de filtración posterior al fracturamiento hidráulico



2.7.4 Síntesis del Óxido de Grafeno

La síntesis del óxido de grafeno fue realizada siguiendo las metodologías establecidas en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), en este caso, se utiliza el Método de Marcano con ciertas modificaciones del proceso. Los detalles de la metodología establecida se describen a continuación:

1. Exfoliación del grafito: En un Erlenmeyer se agregaron 20 g de grafito, 300 mL de ácido fórmico y 300 mL de ácido fosfórico, homogeneizando la mezcla con un agitador magnético. Se sonicó en un baño de ultrasonido por 3 horas. Posteriormente, se filtró al vacío con un embudo de capa filtrante de vidrio poroso y se lavó con abundante agua destilada.

2. Oxidación del grafito: En un vaso de precipitado de 250 mL se agregaron 0.5 g de óxido de grafeno previamente exfoliado, 60 mL de ácido sulfúrico y 6.7 mL de ácido fosfórico. Después de homogeneizar la mezcla y controlar la temperatura generada por la reacción de los ácidos se agregó lentamente 3 g de permanganato de potasio sin dejar de agitar. Se ajustó la temperatura a 50 ° C y se dejó reaccionando por 24 h manteniendo la agitación a 500 rpm. Finalmente, la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

3. Reducción del agente oxidante residual: Se agregó peróxido de hidrógeno al 30 % bajo agitación, hasta que la reacción tomó una coloración amarilla brillante.

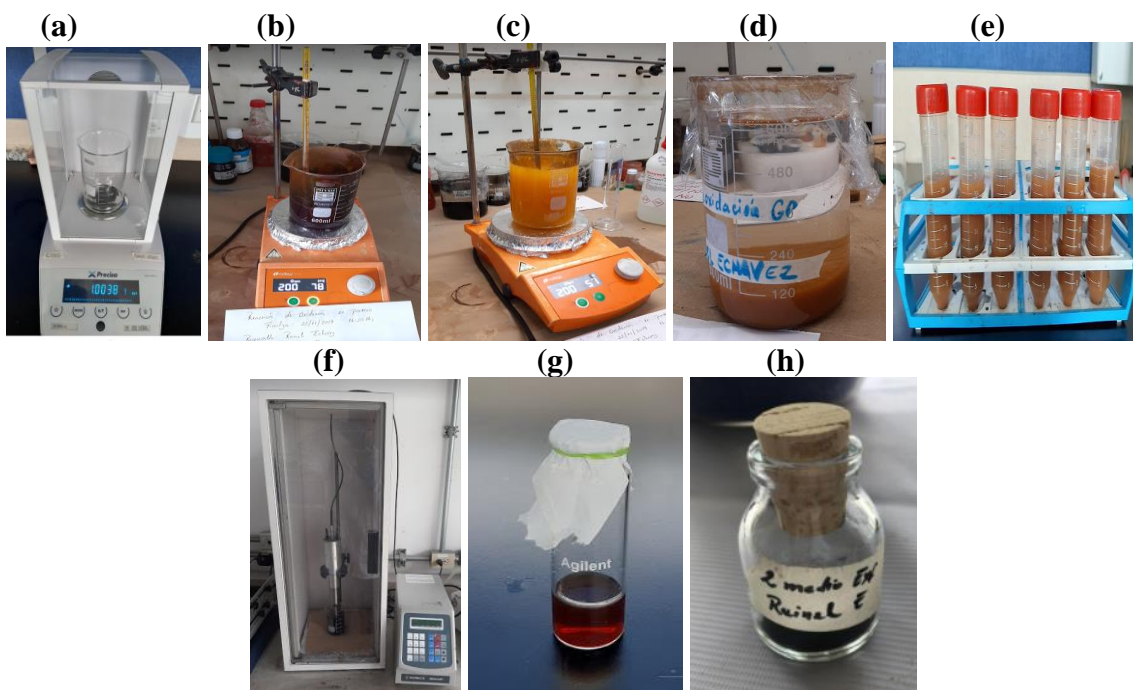
4. Hidrólisis del óxido de grafito: El contenido del Erlenmeyer se vertió en un vaso de precipitado de 800 mL y se le adicionó lentamente agua hasta el límite del vaso. Se dejó reposar por 1 día, precipitándose el óxido de grafeno y tomando una coloración anaranjada.

5. Purificación del óxido de grafito: El óxido de grafito anaranjado decantado se separó del sobrenadante y se vertió en cantidades iguales en 6 tubos de centrifuga. El producto se lavó 5 veces con agua destilada 3 veces con agua tipo 1. Posteriormente se liofilizó.

La Figura 14 representa gráficamente el proceso de síntesis de óxido de grafito. Vale destacar que, para esta investigación, se aplicó el método omitiendo y sin omitir la exfoliación del grafito, con el propósito de evaluar la influencia de este paso en la capacidad del óxido de grafito en el secuestro de los radionucleidos naturales.

Figura 14.

Paso a paso de la síntesis del óxido de grafito. (a) grafito pesado, (b) oxidación del grafito; (c) reducción de los residuos de la oxidación; (d) hidrólisis; (e) purificación; (f) sonicado; (g) muestra lista para liofilización y (h) obtención del GO



2.7.5 Síntesis de nanocomposito de Óxido de Grafeno con Magnetita ($Fe_3O_4 - GO$)

Posterior a la síntesis del óxido de grafeno, fueron sintetizados dos nanocompositos de GO con magnetita, con y sin exfoliación. Este procedimiento experimental también fue realizado en las instalaciones del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la UIS.

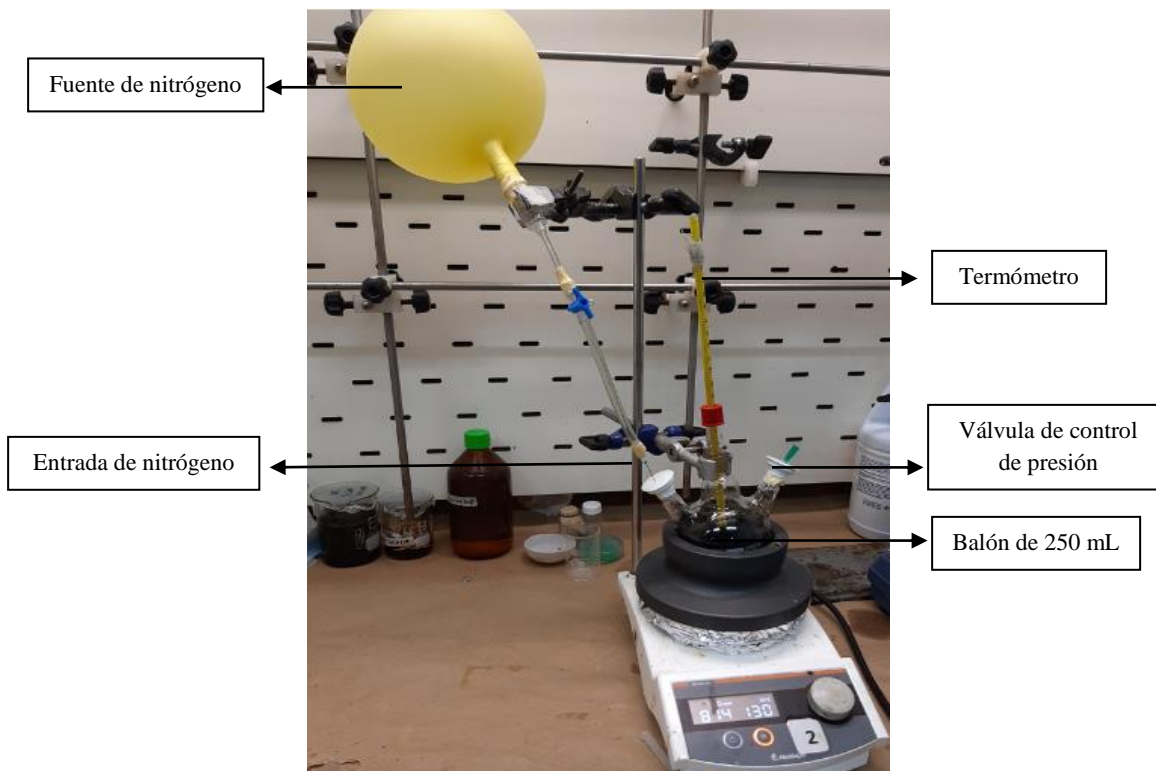
Creando una oxidación parcial de Fe^{+2} previamente absorbido por el óxido de grafeno y la formación in situ de las nanopartículas de magnetita, el procedimiento realizado se describe a continuación.

1. En un balón de 250 mL se añadieron 200 mL de dispersión acuosa de óxido de grafeno con una concentración de 5 mg/mL.
2. Se calentó la mezcla a 90 °C en un sistema de atmósfera de nitrógeno con agitación vigorosa (1000 rpm).
3. Cuando se alcanzó la temperatura deseada se añadió una solución acuosa de sulfato de hierro recién preparada ($FeSO_4 + H_2O$, 25 mL).
4. Se adicionó sal de hierro y seguidamente una solución de hidróxido de sodio y nitrato de potasio ($NaOH + KNO_3$, 25 mL).
5. La reacción se detuvo al completar 30 min y cada nanocomposito se purificó a través de múltiples centrifugaciones con etanol (5 a 7 veces) hasta pH neutro. Cada material se dispersó en 25 mL de H_2O y se liofilizó.

La Figura 15, describe las piezas y materiales utilizados en la reacción inicial para la síntesis de este material. Los procesos de agitación y liofilización, en este caso, fueron los mismos utilizados en la síntesis del óxido de grafeno.

Figura 15.

Equipo de reacción para la síntesis de nanocomposito de GO con magnetita



Finalmente, obtenidos todos los óxidos de grafeno, la Tabla 4 resume a continuación los tipos y cantidades de GO sintetizados y utilizados en esta investigación. Nótese además que al final de la tabla se observa el término “comercial”, debido a que se realizó la compra de un óxido de grafeno en el Laboratorio *William Blyte Ltd* en Lancashire, Inglaterra; este material, según especificaciones del proveedor, fue sintetizado por el Método de Hummers y presenta una característica física en negro oscuro en forma de hojuelas. La razón de adquisición de este GO era comparar la eficiencia de secuestro de radionucleidos naturales y metales pesados con respecto a los GO sintetizados en el laboratorio.

Tabla 4.

Especificaciones generales de los óxidos de grafenos sintetizados y utilizados.

Nombre del GO	Tamaño de grafito (μm)	Exfoliación	Abreviación
1 fino	<38	Si	1 FE
2 medio	=38	Si	2 ME
2 medio sin exfoliar	=38	No	2 MSE
3 grueso	>38	Si	3 GE
Magnético 2 medio exf	=38	Si	MAG
Magnético 2 medio sin exfoliar	=38	No	MAG SE
Comercial	-	-	COM

2.7.8 Aplicación del Óxido de Grafeno en las muestras de Flowback Sintéticas

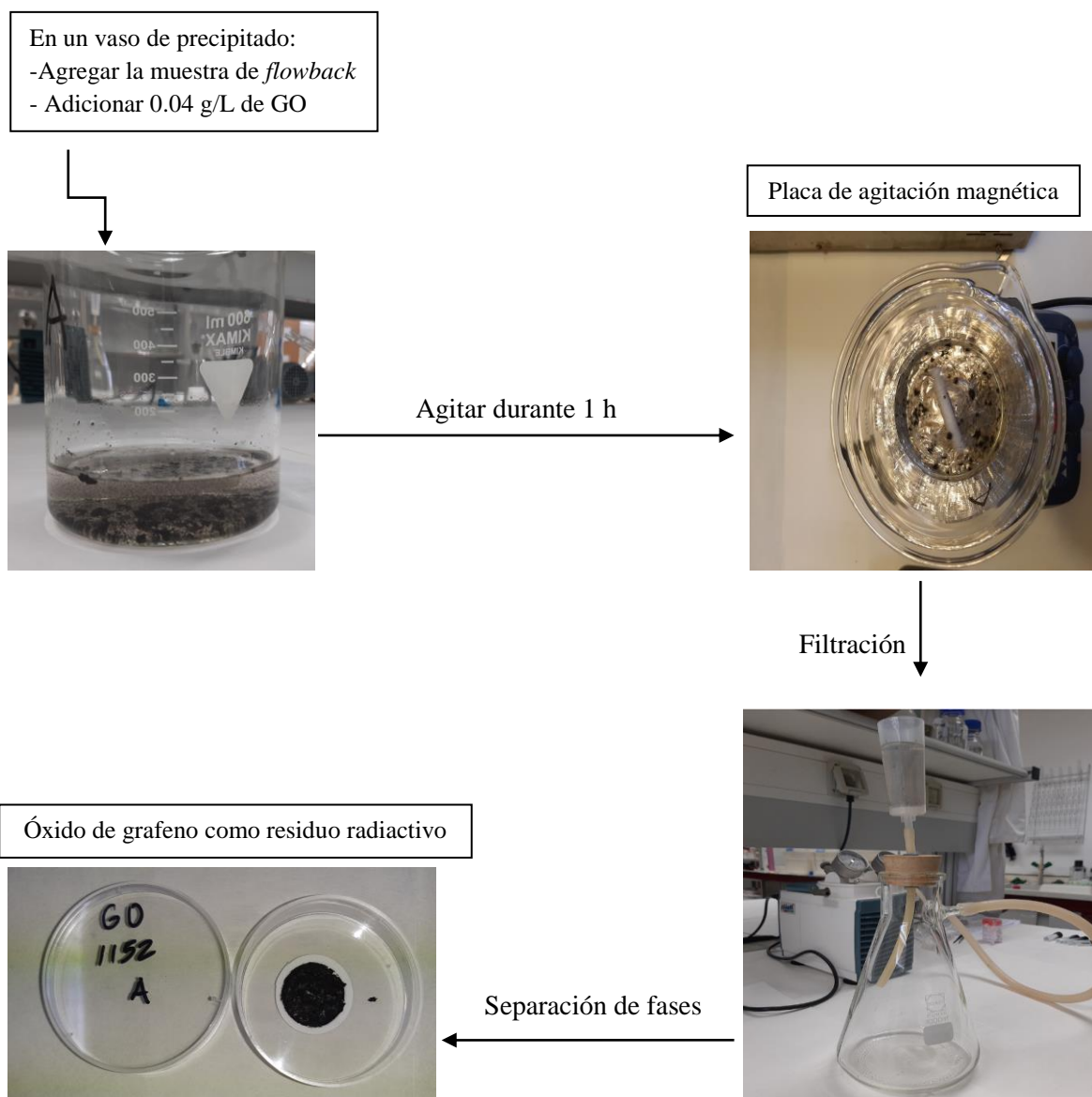
Una vez realizado el proceso de simulación de fracturamiento hidráulico y la síntesis del óxido de grafeno (GO) fue necesario diseñar el procedimiento experimental de la interacción del GO con los lixiviados obtenidos. Inicialmente, se realizaron pruebas con una disolución artificial compuesta por radionucleidos naturales y metales pesados, interaccionando con óxido de grafeno comercial para evaluar dos parámetros: cantidad de GO y tiempo de reacción. Los resultados demostraron que las proporciones óptimas eran 0.04 g/L de GO a 1 hora de reacción mediante agitación resultaron las más adecuadas. Posteriormente, se evaluó otra variable de importancia, el pH de las muestras; realizando ajustes entre 3, 5, 7 y 9 se observó una mejor eficiencia del GO mientras existía mayor basicidad.

Los experimentos previos permitieron diseñar el procedimiento experimental que se describe a continuación en la Figura 16. Es importante destacar que el paso a paso descrito fue

aplicado para todas las muestras por igual y no se realizaron cambios de pH, esto con el propósito de considerar la eficiencia de remoción de los distintos óxidos de grafeno sin afectar la composición química de las muestras en estudio.

Figura 16.

Procedimiento experimental de la interacción del GO con las muestras de flowbacks



La distribución de los distintos óxidos de grafeno utilizados en las muestras de *flowbacks* son descritos en la Tabla 5, como sigue:

Tabla 5.

Distribución de los distintos GO sintetizados en las muestras de flowbacks.

Pozo	GO utilizado
P-1046	1 FE
P-1047	2 ME
P-1048	3 GE
P-1049	MAG
P-1050	1 FE
P-1051	2 MSE
P-1052	MAG SE
P-1053	COM

3. Análisis y Discusión de Resultados

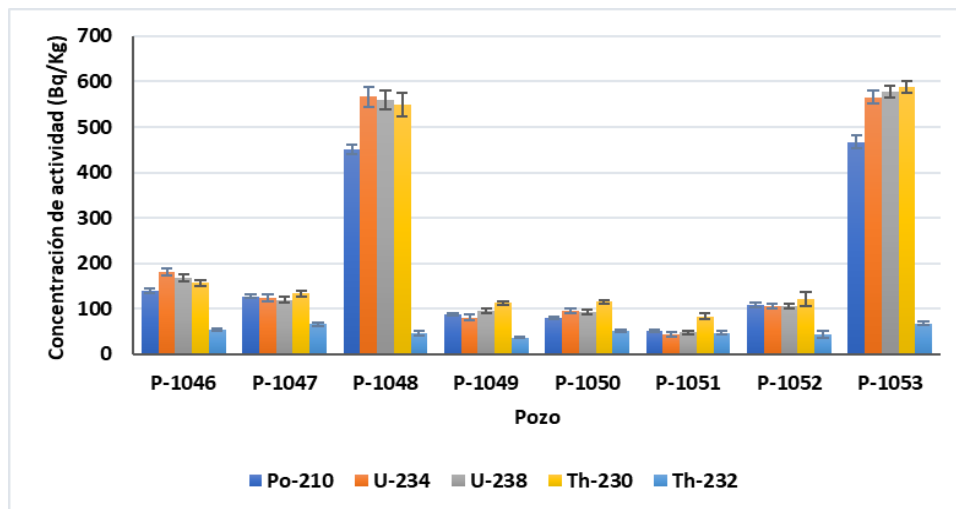
A continuación, se presentan los resultados obtenidos en forma de gráficos y tablas seguido de su correspondiente discusión. Los resultados adicionales a todas las muestras estudiadas se encuentran de la sección de Apéndices, al final del libro.

3.1 Caracterización Radiactiva de las muestras de rocas originales de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM)

Los radionucleidos naturales en las rocas originales fueron determinados por espectrometría alfa y gamma. En la Figura 17, se muestran las concentraciones de actividad de los radionucleidos medidos por espectrometría alfa.

Figura 17.

Resultados de espectrometría alfa en muestras de rocas originales de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM)



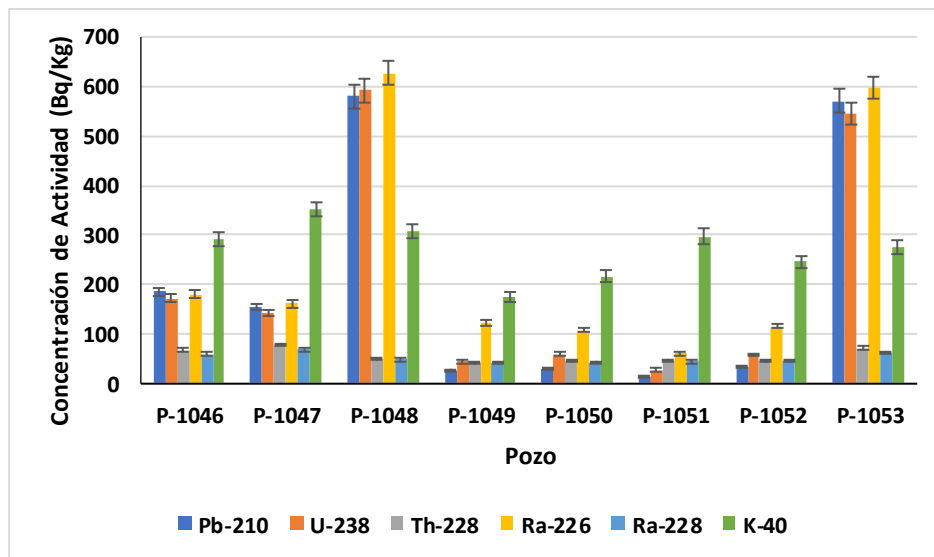
Las concentraciones de actividad son muy variables, sin ninguna relación con las profundidades a las que fueron tomadas las muestras. En este caso, es posible observar el equilibrio secular existente en la serie de ^{238}U ; las concentraciones de los descendientes del ^{238}U , tales como: ^{234}U , ^{230}Th y ^{210}Po presentan valores similares. Por otro lado, sobresalen las altas concentraciones de actividad de ^{238}U y descendientes en las rocas de los pozos P-1048 y P-1053, siendo estas 20 veces superiores a las del resto de pozos, y a las de suelos típicos no perturbados

a nivel mundial, con una media de unos 35 Bq/kg para ambas series del ^{238}U y ^{232}Th (UNSCEAR, 2003). Por su parte, el isótopo padre ^{232}Th presentó resultados similares para todos los pozos, comprendido en un rango entre 40 y 90 Bq/kg.

Para constatar el equilibrio secular de ambas series de radionucleidos naturales medidas en esta investigación, observando, adicionalmente los resultados del ^{40}K es presentada la Figura 18, en ésta se observan los resultados de las mismas muestras por espectrometría gamma.

Figura 18.

Resultados de espectrometría gamma en muestras de rocas originales de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM)



Los resultados obtenidos mediante la espectrometría gamma demuestran, de igual manera, el equilibrio secular, en este caso, por la serie del ^{238}U los isótopos hijos ^{226}Ra y ^{210}Pb arrojaron resultados similares en la mayoría de los pozos, entre 30 y 180 Bq/kg. Las variaciones observadas en algunos pozos pueden deberse a errores de medición durante la lectura de las

emisiones gamma en el espectrómetro o a la calibración del equipo, sin embargo, la influencia de estos no es significativa en los resultados obtenidos, ya que se encuentran validados por la espectrometría alfa. Así mismo, los radioisótopos de la serie del ^{232}Th tales como: ^{228}Th y ^{228}Ra también se encuentran en equilibrio secular en un rango de 80 – 90 Bq/kg, los mismos resultados obtenidos por el radioisótopo padre en la espectrometría alfa. Así también, los valores del ^{40}K se encuentran en un mismo rango de resultados para todos los pozos (180 – 350 Bq/kg), con variaciones poco relevantes, a excepción de los pozos P-1049 y P-1050, donde ambos presentan los valores más bajos de este radioisótopo. Finalmente, se destacan los resultados de los pozos P-1048 y P-1053, los cuales, nuevamente, presentan valores 20 veces más altos que el resto de los pozos para los emisores gamma de la serie del ^{238}U .

Para justificar la variación en los niveles de concentraciones de actividad radiactiva en todos los pozos es necesario evaluar la composición multielemental de las muestras estudiadas, en este caso, por la técnica de ICP-MS. Así, se presenta la Tabla 6 en la cual se observan los resultados de los elementos más abundantes presentes en las muestras de rocas estudiadas. Los resultados completos de esta medición, incluyendo los 61 elementos químicos medidos por esta técnica se encuentran en el Apéndice A.

Tabla 6.

Resultados de algunos elementos determinados por ICP-MS en las muestras de roca.

Pozo	Profundidad (pies)	V (ppm)	K (%)	Cr (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Zn (ppm)	Sr (ppm)	Cu (ppm)	Ba (ppm)
P-1046	9300	978	0,86	119	57	318	781	238	49,8	144
P-1047	9600	786	1,25	76	90	188	702	294	51,4	156
P-1048	9800	>1000	0,49	229	106	1440	3290	543	109	160
P-1049	11400	502	0,48	62	318	137	849	211	51,2	41
P-1050	11500	691	0,65	113	236	192	1140	537	54,4	35
P-1051	12600	233	0,95	41	662	55,1	368	442	65,6	66
P-1052	12700	630	0,70	96	682	142	1130	370	85,2	52
P-1053	14500	>1000	0,85	160	95	444	2530	398	85,4	152

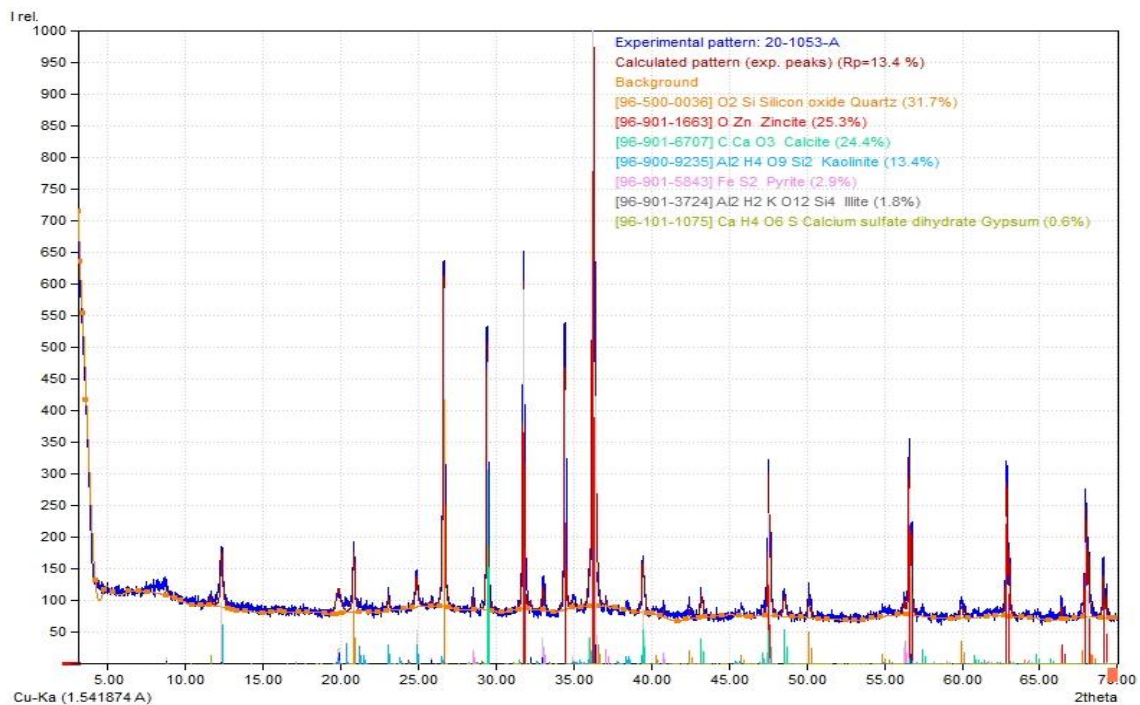
Como se observa, los resultados de composición multielemental demuestran que los elementos más abundantes se encuentran en mayor concentración en los Pozos P-1048 y P-1053 en comparación al resto de los resultados. El contenido de ciertos elementos es representativo para validar los resultados de espectrometría alfa y gamma de dichos pozos.

Otra forma de sustentar los resultados obtenidos es mediante la difracción de rayos X, para ello es mostrada, a continuación, la Figura 19. El espectrograma presentado corresponde al Pozo P-1053. Los resultados demostraron variaciones en la mineralogía en todas las muestras estudiadas, a pesar de pertenecer a la misma cuenca, y a profundidades variables, existe una notable diferencia mineralógica entre los pozos. La parte superior derecha del espectro muestra los resultados en porcentaje, sobre el total de fase cristalina, de los minerales más abundantes, obteniéndose en este caso, cuarzo (31,7 %), calcita (24,4 %), caolinita (13,4 %), piritita (2,9 %),

ilita (1,8 %) y yeso (0,6 %). Los Apéndices B, C, D, E, F, G y H presentan los resultados del resto de pozos con sus correspondientes porcentajes de mineralogía.

Figura 19.

Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1053



Finalmente, una última validación de resultados se basa en la comparación con valores de concentración de actividad radioactiva en otros campos petroleros en el mundo. La Tabla 7 muestra los resultados de rocas provenientes del estado de Nueva York, Estados Unidos; específicamente los radioisótopos ^{226}Ra , ^{228}Ra y ^{40}K . Así también, la Tabla 8 presenta los resultados de campos del Desierto Este de Egipto y el Delta del Níger (Nigeria) de los radioisótopos ^{226}Ra , ^{232}Th y ^{40}K .

Tabla 7.

Resultados de concentraciones de actividad radiactiva en Estados Unidos.

Muestra	^{226}Ra (Bq/Kg)	^{228}Ra (Bq/Kg)	^{40}K (Bq/Kg)
Rocas del estado de Nueva York – Estados Unidos	7.4 – 88.8	7.4 – 29.6	122 – 1,036

Nota: PRI. (2011). Understanding Naturally Occurring Radioactive Material in the Marcellus Shale. *Paleontological Research Institution, 4*

Tabla 8.

Resultados de concentraciones de actividad radiactiva en Egipto y Nigeria.

Muestra	^{226}Ra (Bq/Kg)	^{232}Th (Bq/Kg)	^{40}K (Bq/Kg)
Desierto Este de Egipto	7.5 ± 1.5	12.5 ± 3	264 ± 11
Delta del Níger (Nigeria)	41 ± 5	29.7 ± 4	412.5 ± 20

Nota: Harb, S., Abbady, A. E.-B., El-Kamel, A. E.-H., Saleh, I. I., & Abd El-Mageed, A. I. (2012). Natural radioactivity and their radiological effects for different types of rocks from Egypt. *Radiation Physics and Chemistry, 81*(3), 221-225. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.11.005>

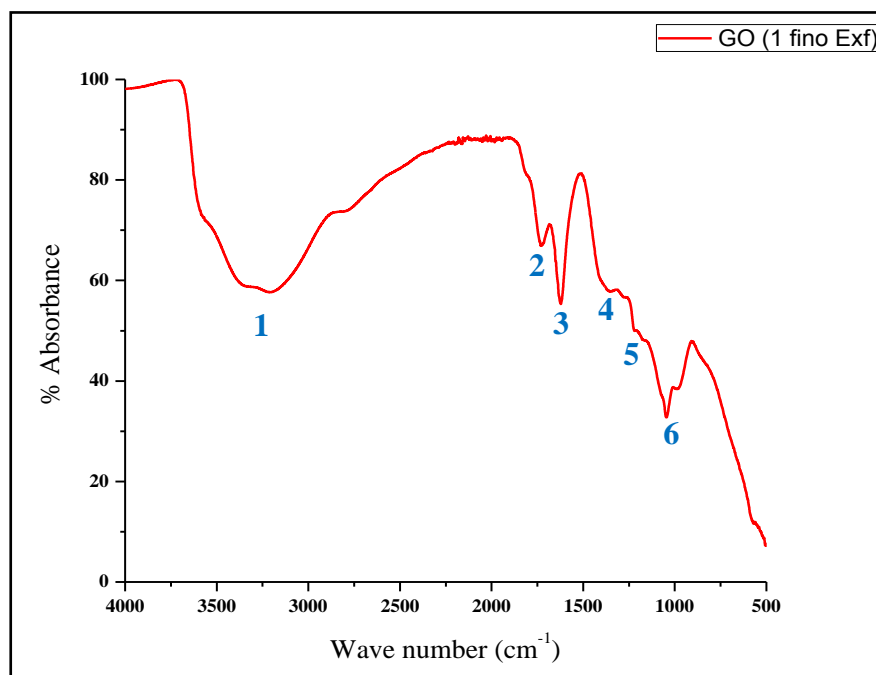
Los resultados mostrados en las tablas anteriores demuestran rangos representativos dentro de los obtenidos en la Cuenca del Valle Medio Magdalena, así también, se observa la variabilidad de estos en los diferentes lugares de medición, demostrando la relación existente entre las concentraciones de actividad radiactiva y las condiciones fisicoquímicas y geológicas de las muestras en estudio.

3.2 Caracterización del Óxido de Grafeno

Los óxidos de grafeno sintetizados fueron caracterizados mediante las técnicas FTIR y Raman. El proceso se aplicó según las variaciones del tamaño de grafito. A continuación, en la Figura 20 se observa el espectro FTIR del GO con grafito fino, de tamaño $<38 \mu\text{m}$.

Figura 20.

Espectro FTIR del GO con tamaño de grafito $<38 \mu\text{m}$



Para comprender el espectro obtenido y la composición del GO sintetizado se identifica el modo vibracional, de acuerdo con esto, la tensión de los enlaces observada valida la calidad del material. Para ello, se presenta a continuación la Tabla 9 donde se especifican la identificación de las bandas de absorción del óxido de grafeno en el infrarrojo, los números correspondientes aparecen en el grafico anterior indicando la posición de cada banda.

Tabla 9.

Identificación de las bandas de absorción del GO en el infrarrojo.

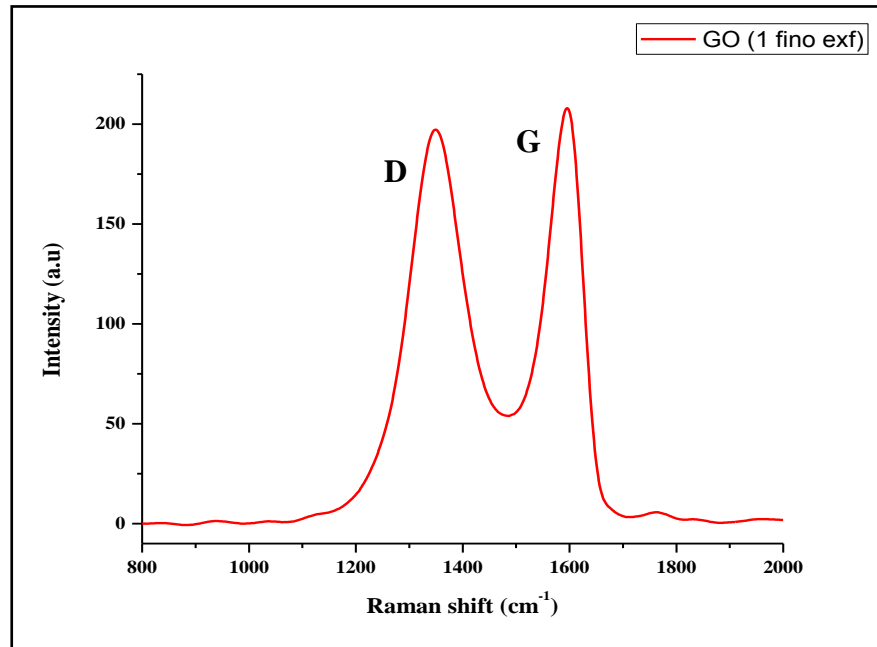
Banda	Modo Vibracional	Posición (cm ⁻¹)
1	Tensión de los enlaces -OH	3420
2	Tensión de los enlaces C=O	1732
3	Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del grafito	1630
4	Tensión de los enlaces C-OH	1390
5	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos)	1222
6	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes)	1060

Según los resultados obtenidos, se observa que el GO obtenido presenta los grupos funcionales característicos de este material. Los espectros FTIR de los GO sintetizados con los tamaños de grafito =38 μm y >38 μm se presentan en los Apéndices I y J, respectivamente.

Seguidamente, son presentados los resultados de la espectroscopia Raman, en este caso también fueron medidos los GO con los tres tamaños de grafito; así se muestra a continuación la Figura 21 con el espectro Raman del GO con tamaño de grafito <38 μm .

Figura 21.

Espectro Raman del GO con tamaño de grafito <math><38 \mu\text{m}</math>.



En este caso, se observa en el gráfico los dos picos (D y G) esperados en la espectroscopía Raman, indicando la presencia de grupos funcionales en el óxido de grafeno. Los espectros correspondientes a los otros tamaños de grafito se encuentran en los Apéndices K y L.

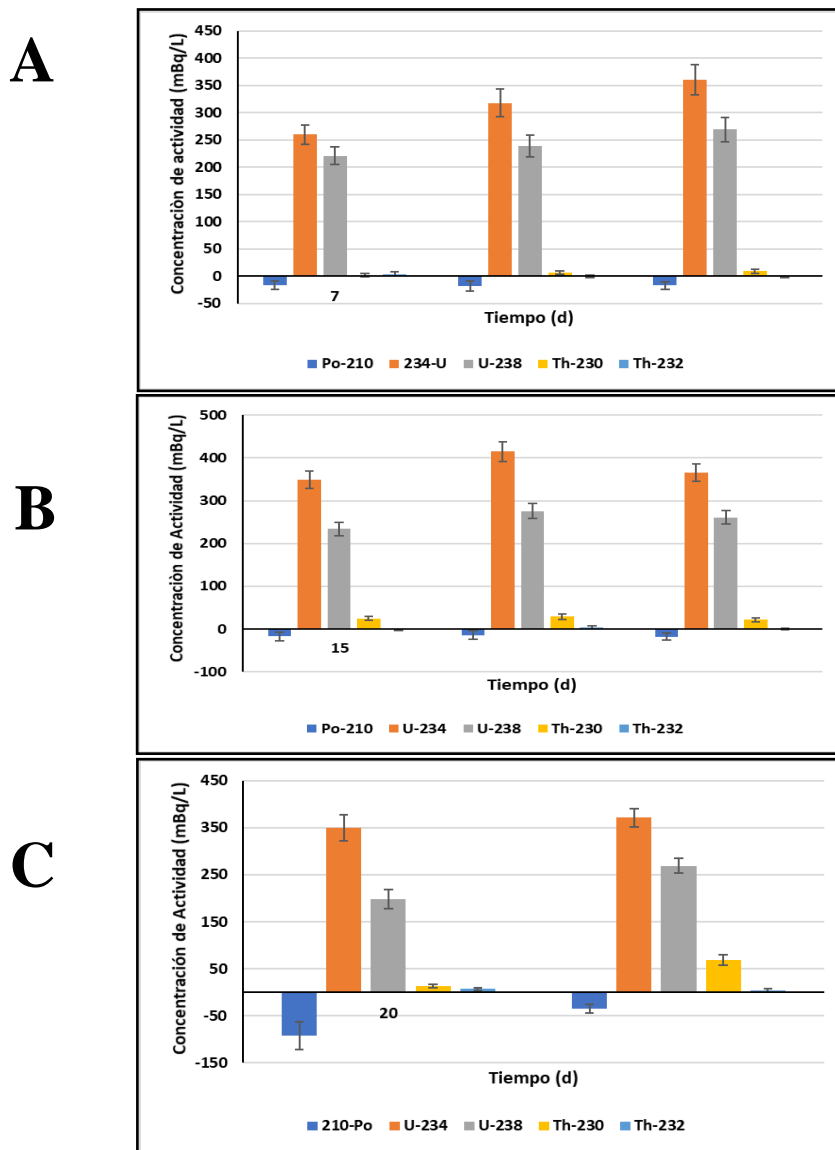
3.3 Puesta a punto de la Metodología del Fracturamiento Hidráulico en Laboratorio

La simulación del fracturamiento hidráulico en laboratorio consideraba la validación de las condiciones óptimas para hacer el proceso lo más parecido posible a lo que ocurre en la realidad, para ello fue necesario evaluar un parámetro de suma importancia, el tiempo de reacción de las muestras con el fluido de fractura. Una vez aplicado el protocolo metodológico explicado anteriormente, la muestra de roca de pizarra procedente de la Sierra de Huelva (España) fungió como material rocoso en estudio, en este caso, se prepararon 3 tipos de muestras

con sus réplicas correspondientes y fueron sometidas al proceso de fracturamiento hidráulico en una reacción de 7, 15 y 20 días a 90 ° C. Los resultados de concentración de actividad radiactiva en las fracciones líquidas después del proceso son presentados a continuación en la Figuran 22.

Figura 22.

Resultados de concentración de actividad radiactiva en muestras de Pizarra de la Sierra de Huelva con respecto al tiempo de reacción. (A: 7 días, B: 15 días y C: 20 días)



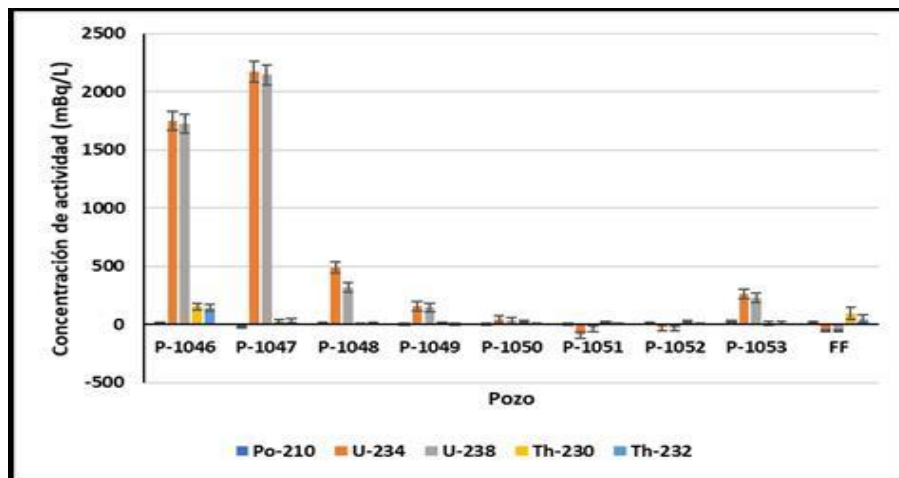
Como se observa, la variación de concentración de actividad de los radionucleidos medidos en las fracciones líquidas presentes es muy mínima. En orden cronológico, de 7 a 20 días el rango de valores para ambas series es similar. Así mismo, es preciso destacar que, para las muestras a 20 días de reacción, ocurrió un fallo experimental en una de ellas y por tal motivo solo se muestra el resultado de dos fracciones líquidas para este tiempo; a pesar de la falla ocurrida, los resultados demuestran a su vez que la movilidad de los radionucleidos en este estado es igual sin importar el tiempo.

3.4 Caracterización Radiactiva de las muestras de *Flowback* sintéticos con muestras de rocas procedentes de la Cuenca del Valle Medio Magdalena

Una vez realizada la simulación del fracturamiento hidráulico en laboratorio, posterior al filtrado, el residuo sólido y el lixiviado es separado, tal como se explicó anteriormente. En este caso, la fracción líquida es el “*flowback*” al cual le fueron aplicadas las técnicas radiométricas de espectrometría alfa y gamma. En la Figura 23 se presentan los resultados de espectrometría alfa del “*flowback*” de cada pozo.

Figura 23.

Resultados de espectrometría alfa en las muestras de flowback sintéticas



Como se observa, los resultados son comparados con la concentración de actividad radiactiva del fluido de fractura (FF). Notablemente, los pozos P-1046 y P-1047 arrojan valores significativamente altos en los radioisótopos en equilibrio secular ^{234}U y ^{238}U , en un rango entre 1800 y 2300 mBq/L, en comparación con el resto de los pozos, los cuales presentan valores relativamente similares. Es importante destacar, además, el hecho de que, en las muestras de rocas, las procedentes de los pozos P-1048 y P-1053, presentaron mayor concentración de actividad, sin embargo esto no se vio reflejado en la solubilidad de los radioisótopos, es decir, la concentración de radionucleidos en la fracción líquida no dependió de la concentración de los mismos en la roca, como sí ocurrió en los pozos P-1046 y P-1047, cuyas concentraciones en la roca no eran significativamente altas.

De acuerdo con lo observado, la movilidad de los radionucleidos naturales en todas las muestras es el mismo; así el uranio es el elemento más móvil, seguido del torio y por último el polonio, del cual se observan algunos valores por debajo del límite de detección. En resumen, a

partir del análisis de las concentraciones en el líquido, se puede afirmar que la movilidad de los distintos radionucleidos naturales sigue el siguiente orden: $^{234}\text{U} \sim ^{238}\text{U} > ^{230}\text{Th} > ^{232}\text{Th} \sim ^{210}\text{Po}$.

La movilidad de los radionucleidos naturales en el *flowback* sintético es validada por el factor de transferencia, es decir, el porcentaje de transferencia que tiene cada radionucleido desde el sólido (roca) al líquido (*flowback*). La Tabla 10 presenta un promedio de los porcentajes de factor de transferencia de las muestras estudiadas. También, los Apéndices M y N muestran las concentraciones de actividad radiactiva en los sólidos resultantes de la simulación del fracturamiento hidráulico.

Tabla 10.

Factores de Transferencia de flowbacks sintéticos.

Radioisótopo	Factor de Transferencia
	(%)
^{210}Po	$0,03 \pm 0,02$
^{238}U	$4,5 \pm 0,3$
^{234}U	$4,3 \pm 0,3$
^{230}Th	$0,3 \pm 0,1$
^{232}Th	$0,6 \pm 0,3$

Es importante destacar la relación existente entre los resultados de concentración de actividad y la composición multielemental de las muestras, para ello es presentada a continuación la Tabla 11, en la cual se muestran los resultados de ICP-OES de los *flowbacks* correspondientes a cada pozo.

Tabla 11.

Resultados ICP-OES de las muestras de flowback sintéticas.

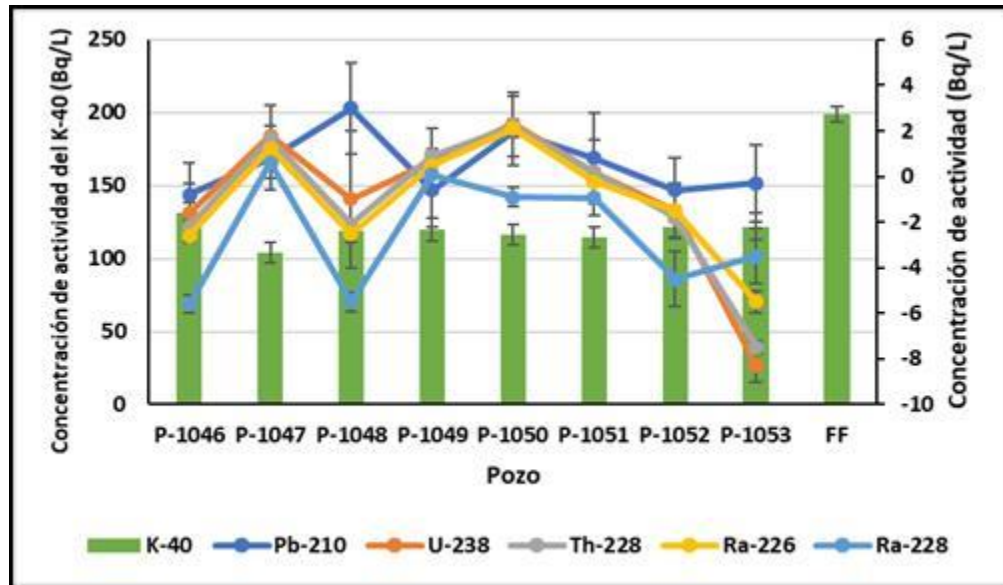
Elemento (mg/L)	P-1046	P-1047	P-1048	P-1049	P-1050	P-1051	P-1052	P-1053
Al	1,7	<1	<1	<1	1,1	1,1	<1	<1
As	2,5	1,7	1,4	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3
Ca	1448	1242	1398	1252	1516	1317	1358	1757
K	4055	3569	3660	3706	3702	3676	3924	3772
Mg	48,3	51,8	37,5	118	86,1	115	65,4	42
Na	4960	4380	4467	4593	4631	4550	4837	4591
S	605	532	554	614	567	623	616	469
Zn	3,5	<1	3,3	<1	1,9	<1	<1	6,2
Mo	8,6	3,7	1,8	2,1	2,4	<1	2	4,5
Si	13,7	6,1	3,8	6,5	5,4	3,6	5,7	7,5

La uniformidad composicional de las muestras se relaciona con los resultados descritos anteriormente. Elementos abundantes como el Ca, K, Na y S se encuentran estrechamente enlazados a la composición química del fluido de fractura, aunado a la reacción de este con la roca durante el proceso de fracturamiento hidráulico.

A continuación, la Figura 24 muestra los resultados de concentración de actividad de las muestras en estudio por espectrometría gamma. El eje izquierdo del gráfico muestra los valores obtenidos de ^{40}K y el resto de los radioisótopos son leídos en el eje derecho. Al igual que el gráfico de espectrometría alfa, los valores de concentración de actividad del fluido de fractura son incluidos para sostener la comparación.

Figura 24.

Concentraciones de actividad determinadas por espectrometría gamma con detector de pozo en las muestras de flowback sintéticas



Según se observa, y a excepción del ^{40}K , las concentraciones de actividad de la mayoría de los radioisótopos se encuentran por debajo del límite de detección, que está en torno a 1 Bq/L, por lo que se puede afirmar que los factores de transferencia del sólido al líquido para estos radionucleidos naturales son menor a 1 %, ya que la espectrometría gamma es una técnica poco sensible y no adecuada para este objetivo. En líneas generales, ^{238}U (en equilibrio secular con el ^{210}Pb) sigue siendo el radioelemento más móvil, mientras que los radioisótopos ^{228}Ra y ^{226}Ra se encuentran por debajo del límite de detección; en este caso, es preciso mencionar que el Ra no fue altamente soluble en estas muestras debido a que, posiblemente, las condiciones de presión y temperatura durante la simulación del fracturamiento hidráulico no fueron suficientes para alcanzar su movilidad, también, bajos valores de salinidad en las muestras de roca y fluido de fractura pudieron afectar su capacidad de solubilidad. Finalmente, es importante resaltar que las

concentraciones de ^{40}K están directamente relacionadas a la composición química inicial del fluido de fractura, ya que este contiene un 1,1 % de carbonato de potasio, lo que representa 195 Bq/kg de ^{40}K , ya que 1 % de K natural es equivalente a 313 Bq/kg de ^{40}K . Este resultado está totalmente en concordancia con lo obtenido y reflejado en la Figura 24 para la muestra FF (fluido de fractura). Así mismo, las muestras de *flowback* poseen una menor concentración de ^{40}K (unos 125 Bq/kg) que la FF, indicando que las rocas han incorporado potasio al sólido, debido a la alta concentración de éste en el fluido de fractura.

Por otra parte, a todos los *flowbacks* obtenidos junto al fluido de fractura se les midió el pH, considerando este parámetro como una variable influyente en los resultados obtenidos. La Tabla 12 muestra los valores de pH de cada muestra. La variabilidad de resultados obtenidos se relaciona también con los valores ya descritos debido a la composición de las muestras y su respectiva capacidad de neutralización. Así, las rocas que poseen mayor capacidad de neutralización del ácido presentan un pH final en torno a 7 (neutras), mientras que otras presentan al final cercanos a la unidad. Esto probablemente esté relacionado con la concentración de carbonatos de las rocas, lo cual no se ha determinado en esta investigación.

Tabla 12.

Valores de pH obtenidos en las muestras de flowbacks y fluido de fractura.

Muestra	pH
P-1046	7,08
P-1047	5,78
P-1048	6,85
P-1049	1,80

Tabla 12. *Continuación*

Muestra	pH
P-1050	2,06
P-1051	1,27
P-1052	6,01
P-1053	3,17
Fluido de Fractura	7,5

Por último, los resultados descritos son comparados a su vez con aguas de producción de la industria petrolera a nivel mundial, presentados en la Tabla 13, mostrada a continuación. La comparación exhibe valores dentro del rango de resultados obtenidos experimentalmente.

Tabla 13.

Resultados de concentración de actividad radiactiva en aguas de producción de la industria petrolera a nivel mundial.

Muestra	²³⁸ U (Bq/L)	²²⁶ Ra (Bq/L)	²¹⁰ Pb (Bq/L)	²³² Th (Bq/L)	²²⁸ Ra (Bq/L)
Aguas de producción de la industria petrolera	0,0003-0,1	0,002 – 1200	0,05 - 190	0,0003 – 0,001	0,3 - 180

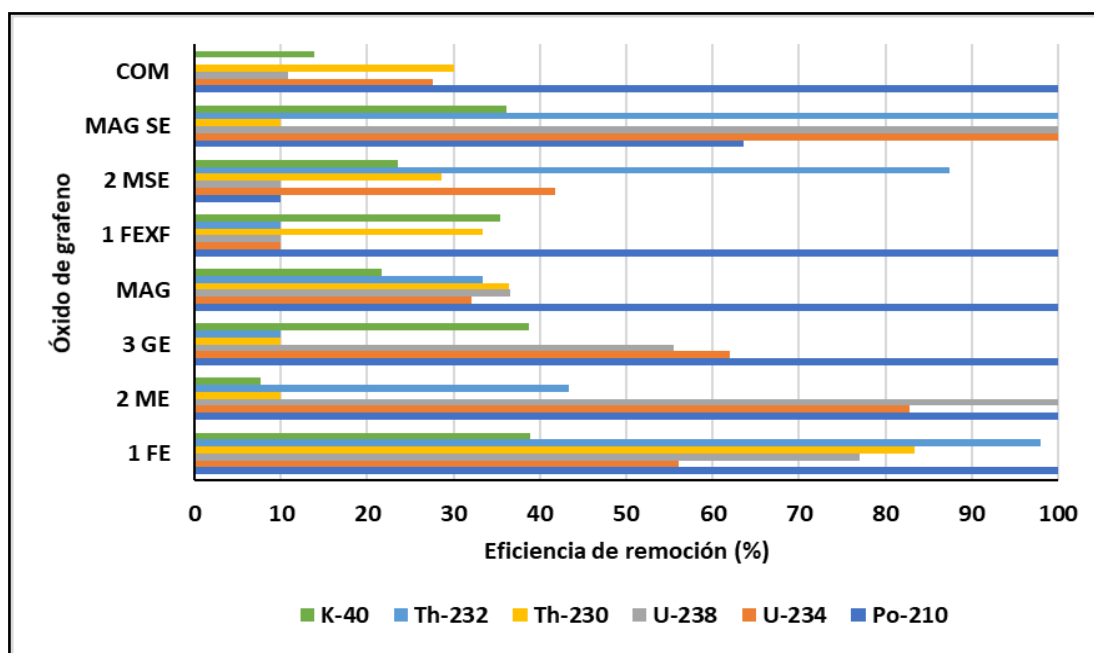
Nota: Lecomte, J.-F., Shaw, P., Liland, A., Markkanen, M., Egidi, P., Andresz, S., Mrdakovic-Popic, J., & Liu, F. (2019). *ICRP Publication 142: Radiological Protection from Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in Industrial Processes*. 68

3.5 Eficiencia de Remoción de Radionucleidos Naturales con Óxido de Grafeno

La eficiencia de remoción de los distintos óxidos de grafenos utilizados respecto a los radionucleidos naturales es representada en la Figura 25. Cada barra de color corresponde a un radioisótopo y los nombres de los GO's se encuentran graficados con su abreviatura asignada.

Figura 25.

Eficiencia de remoción de radionucleidos naturales con óxido de grafeno



Como se observa, existe una amplia variación de los resultados obtenidos; para cada radionucleido corresponde una eficiencia distinta dependiente del *flowback* utilizado. El ^{210}Po es el radioisótopo con mejores eficiencias de remoción, por ser el menos móvil. Seguidamente, ^{234}U y ^{238}U , los más móviles, varían su eficiencia en un rango del 10 al 100 %, la influencia de las composiciones multielementales y los pH tan distintos pudieron influir en su resultado. Por su parte, ^{230}Th y ^{232}Th , menos móviles que el U, presentan bajas eficiencias en la mayoría de las

muestras, incluso, en el óxido de grafeno comercial la remoción del ^{232}Th fue del 0 %. Por último, el ^{40}K , altamente dependiente de la composición química del fluido de fractura, presentó eficiencias de remoción en un rango medio comprendido entre 7 y 40 %.

Es importante destacar la ausencia, en este caso, de los radioisótopos ^{228}Ra y ^{226}Ra . Como se explicó en la sección anterior, estos no presentaron solubilidad y por lo tanto su medición en los *flowbacks* arrojó resultados por debajo del límite de detección, haciendo imposible ver su remoción con los GO tal como se observó con el resto de los radioisótopos medidos.

En cuanto a los distintos óxidos de grafeno utilizados, es necesario recalcar, nuevamente, las condiciones de las muestras utilizadas; tanto la composición multielemental y el pH de estas tienen una relación directa con los resultados descritos. Bajo tales condiciones, y observando tales valores arrojados, se puede inferir que las eficiencias de remoción presentan poca variación entre los distintos óxidos de grafeno utilizados, sin embargo, 1 FE y MAG SE son notoriamente más eficientes en remoción de los radionucleidos en general.

Por otra parte, el tamaño de los grafitos parece no ser determinante en las eficiencias de los GO. Así mismo, el carácter magnético de los óxidos de grafeno MAG y MAG SE tienen poca relevancia en las eficiencias mostradas, exhibiendo comportamientos similares a los GO sin este compuesto. Otra forma de visualizar las eficiencias discutidas, como un soporte a lo antes mencionado, es mediante la Tabla 14, la cual muestra los resultados ICP-OES después de agregar los distintos óxidos de grafeno.

Tabla 14.

Resultados ICP-OES de las muestras de flowback sintéticas con GO.

Elemento (mg/L)	P-1046 1FE	P-1047 2ME	P-1048 3GE	P-1049 MAG	P-1050 1 FEXF	P-1051 2MSE	P-1052 MAGSE	P-1053 COM
Al	0,4	0,4	0,4	1	0,5	0,4	0,4	1,3
As	0,5	6,6	0,8	0,4	0,2	0,5	0,4	1
Ca	988	1133	930	913	1075	964	981	1549
K	2674	3039	2375	2527	2323	2407	2430	3378
Mg	22	38	22	77	45	66	42	38
Na	3318	3765	2930	3173	2925	3005	3009	4111
S	515	575	416	520	510	560	496	421
Zn	1,1	0,8	2,7	0,4	0,1	0,2	0,6	6,1
Mo	4,8	2,5	1	1,5	1,6	0,2	0,8	2,2
Si	9,8	12	5,6	6,7	2,6	4,2	7,1	6,6

Haciendo una comparación de estos resultados con los mostrados en la Tabla 11 se observa una significativa diferencia en la reducción de concentración de todos los elementos medidos por esta técnica, validando de esta forma la capacidad de remoción de los distintos óxidos de grafeno utilizados en esta investigación.

4. Conclusiones

- Este trabajo establece, una nueva metodología para la medida de radionucleidos naturales en aguas de retorno provenientes del fracturamiento hidráulico y su posterior secuestro con óxido de grafeno; la cual se ha aplicado a muestras de rocas de pozos colombianos.
- En las muestras de rocas originales de los pozos de la Cuenca del Valle Medio Magdalena, todos los radionucleidos de las series ^{238}U y ^{232}Th se encuentran en equilibrio secular.
- Las concentraciones de actividad de los radionucleidos de la serie del ^{238}U en las rocas de los pozos pueden clasificarse en dos grupos. Un grupo de pozos (P-1048 y P-1053), con unas concentraciones de ^{238}U y descendientes en torno a los 600 Bq/kg, que es unas 20 veces mayor que los suelos típicos no perturbados a escala mundial. Y un segundo grupo (P-1046 y P-1047) con un nivel de ^{238}U y descendientes entre 50 y 150 Bq/kg.
- La técnica de medición radiométrica por espectrometría alfa es la más apropiada en comparación con la espectrometría gamma, debido a que presenta mejores límites de detección.
- En todas las muestras de *flowback* obtenidas la movilidad de los radionucleidos naturales obedecía el siguiente orden: $^{234}\text{U} \sim ^{238}\text{U} > ^{230}\text{Th} > ^{232}\text{Th} \sim ^{210}\text{Po}$.
- La concentración de actividad del ^{40}K en las muestras de *flowback* están directamente relacionados con la composición química del fluido de fractura, el cual contiene carbonato de potasio en una proporción de 1,1 % en masa.

- Las técnicas de espectroscopia FTIR y Raman demostraron la presencia de los grupos químicos presentes en la estructura típica del óxido de grafeno, estas caracterizaciones demostraron lo mismo en los tres tamaños de grafito utilizados.

- Las eficiencias de remoción de los distintos óxidos de grafeno utilizados son variables y dependientes de la composición multielemental y pH del *flowback*. Así, los óxidos de grafeno 1 FE y MAG SE presentaron mejores eficiencias de remoción de los radionucleidos naturales en general (30 – 100 %) mientras que 2 MSE y COM mostraron las eficiencias más bajas (0 – 42 %). Por otra parte, ni los tamaños de grafito ni los nanocompositos con magnetita fueron influyentes en las eficiencias mencionadas. Así también, el secuestro de elementos químicos, entre ellos, metales pesados, fue validado mediante la técnica de ICP-OES midiendo los *flowbacks* a través de esta antes y después de agregar los distintos óxidos de grafeno utilizados.

5. Recomendaciones y Nuevas Líneas de Investigación

- Aplicar la presente investigación utilizando muestras de *flowback* reales una vez se ejecuten trabajos de fracturamiento hidráulico en Colombia con el fin de validar los resultados presentados.

- Realizar ajustes de pH en el rango 7 - 9 a las muestras de *flowback* antes de agregar el óxido de grafeno, evaluando la eficiencia de remoción y la influencia de este parámetro con respecto a la composición multielemental y mineralógica.

- Estudiar y aplicar condiciones de laboratorio necesarias para la solubilidad de los radioisótopos ^{226}Ra y ^{228}Ra , así como también niveles de salinidad acordes para su movilidad en las muestras de *flowback* sintéticas. De no ser posible, agregar tales radioisótopos a las muestras y evaluar su remoción con óxido de grafeno.
- Caracterizar por microscopía electrónica los óxidos de grafeno utilizados en esta investigación evaluando su composición después del secuestro de radionucleidos naturales y diseñar planes de tratamiento según las normativas colombianas sobre manejo de desechos radiactivos.
- Rediseñar, en base a los resultados obtenidos, la metodología definida en esta investigación para su aplicabilidad a nivel industrial, una vez se alisten los procesos de fracturamiento hidráulico en Colombia.
- Diseñar y ejecutar planes de mediciones radiométricas y radiológicas antes, durante y después de las futuras operaciones de fracturamiento hidráulico en Colombia.
- Estudiar y diseñar una caracterización radiactiva en tuberías de producción, gasoductos y oleoductos de todos los campos colombianos, así como también en operaciones de perforación de pozos midiendo radionucleidos naturales en lodos y ripios de perforación.
- Gestionar la apertura de un laboratorio de radiactividad ambiental en Colombia el cual sirva de soporte en todas las operaciones petroleras que se realicen en el país, llevando controles de concentración de actividad y dosimetría en todos los procesos de la cadena de valor de hidrocarburos.

Referencias

- Ain, Q.-U.-, Farooq, M. U., & Jalees, M. I. (2020). Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101044. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101044>
- Al Nabhani, K., & Khan, F. (2020). Fundamentals of technologically enhanced naturally occurring nuclear radioactive materials in the oil and gas industry. En *Nuclear Radioactive Materials in the Oil and Gas Industry* (pp. 51-90). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816825-7.00002-9>
- Aliofkhazraei, M., Ali, N., Milne, W. I., Ozkan, C. S., Mitura, S., & Gervasoni, J. L. (Eds.). (2016). *Graphene science handbook. Fabrication methods*. CRC Press, Taylor & Francis Group.
- Allen, D., Eberhardt, E., Bustin, A., & Morin, N. (2019). *Scientific Review of Hydraulic Fracturing in British Columbia*. Scientific Hydraulic Fracturing Review Panel. https://www2.gov.bc.ca/assets/gov/farming-natural-resources-and-industry/natural-gas-oil/responsible-oil-gas-development/scientific_hydraulic_fracturing_review_panel_final_report.pdf
- Almond, S., Clancy, S. A., Davies, R. J., & Worrall, F. (2014). The flux of radionuclides in flowback fluid from shale gas exploitation. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(21), 12316-12324. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3118-y>
- Aminzadeh, F. (Ed.). (2020). *Hydraulic fracturing and well stimulation*. Wiley-Scrivener.

- ANH. (2012). *Cuenca Valle Medio del Magdalena. Integración Geológica de la Digitalización y Análisis de Núcleos. Pozo: Infantas-1613, Evaluación Petrofísica ShaleXpert. Pozos: Catalina-1 y Cocuyo-1.* (p. 82). Agencia Nacional de Hidrocarburos.
- Babatunde, B. B., Sikoki, F. D., Avwiri, G. O., & Chad-Umoreh, Y. E. (2019). Review of the status of radioactivity profile in the oil and gas producing areas of the Niger delta region of Nigeria. *Journal of Environmental Radioactivity*, 202, 66-73. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.01.015>
- Bolívar, J. P., Pérez, S., & Padilla, A. (2017). *Medida de Radionucleidos por Espectrometría Alfa con Detectores de Semiconductor.* Universidad de Huelva - España.
- Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>
- Chatzimarkou, A., & Stalikas, C. (2020). Adsorptive Removal of Estriol from Water Using Graphene-Based Materials and Their Magnetite Composites: Heterogeneous Fenton-Like Non-toxic Degradation on Magnetite/Graphene Oxide. *International Journal of Environmental Research*, 14(3), 269-287. <https://doi.org/10.1007/s41742-020-00255-4>
- Concklin, J. (2014). *Radioactive element removal from water using Graphene Oxide (GO).* Texas A&M University.
- Cui, X. (2020). Impact of water-rock interactions on indicators of hydraulic fracturing flowback fluids produced from the Jurassic shale of Qaidam Basin, NW China. *Journal of Hydrology*, 10.
- Duggan-Haas, D. (2013). *The science beneath the surface: A very short guide to the Marcellus Shale.* Paleontological Research Institution.

- Faraj, T., Ragab, A., & El Alfy, M. (2020). Geochemical and hydrogeological factors influencing high levels of radium contamination in groundwater in arid regions. *Environmental Research*, 184, 109303. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109303>
- Fink, J. (2020). *Hydraulic fracturing chemicals and fluids technology* (2.^a ed.). Elsevier.
- Finkel, M. L. (Ed.). (2015). *The human and environmental impact of fracking: How fracturing shale for gas affects us and our world*. Praeger, an Imprint of ABC-CLIO, LLC.
- Gao, W. (Ed.). (2015). *Graphene Oxide*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5>
- Garner, J., Cairns, J., & Read, D. (2015). NORM in the East Midlands' oil and gas producing region of the UK. *Journal of Environmental Radioactivity*, 150, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.07.016>
- Gruppen, C., & Rodgers, M. (2016). *Radioactivity and Radiation*. Springer Berlin Heidelberg.
- Harb, S., Abbady, A. E.-B., El-Kamel, A. E.-H., Saleh, I. I., & Abd El-Mageed, A. I. (2012). Natural radioactivity and their radiological effects for different types of rocks from Egypt. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(3), 221-225. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.11.005>
- Hou, X., Amais, R. S., Jones, B. T., & Donati, G. L. (2016). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 25.
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Khan, Z. H. (Ed.). (2017). *Recent Trends in Nanomaterials* (Vol. 83). Springer Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-3842-6>

- Kölbel, L., Kölbel, T., Maier, U., Sauter, M., Schäfer, T., & Wiegand, B. (2020). Water–rock interactions in the Bruchsal geothermal system by U–Th series radionuclides. *Geothermal Energy*, 8(1), 24. <https://doi.org/10.1186/s40517-020-00179-4>
- Kuzenkova, A. S., Romanchuk, A. Y., Trigub, A. L., Maslakov, K. I., Egorov, A. V., Amidani, L., Kittrell, C., Kvashnina, K. O., Tour, J. M., Talyzin, A. V., & Kalmykov, S. N. (2020). New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction. *Carbon*, 158, 291-302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.003>
- L'Annunziata, M. (Ed.). (2020). *Handbook of radioactivity analysis: Volume 1: radiation physics and detectors* (4.^a ed.). Elsevier.
- Lawson, R. (1999). An Introduction to Radioactivity. *Nuclear Medicine Department, Manchester Royal Infirmary*, 20.
- Lecomte, J.-F., Shaw, P., Liland, A., Markkanen, M., Egidi, P., Andresz, S., Mrdakovic-Popic, J., & Liu, F. (2019). *ICRP Publication 142: Radiological Protection from Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in Industrial Processes*. 68.
- Li, X., Liu, G., Zhang, F., Guan, B., & Sun, J. (2020). Water Management in Hydraulic Fracturing Technology. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 467, 012138. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/467/1/012138>
- Lingamdinne, L. P., Choi, Y.-L., Kim, I.-S., Yang, J.-K., Koduru, J. R., & Chang, Y.-Y. (2017). Preparation and characterization of porous reduced graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nanocomposite for adsorption removal of radionuclides. *Journal of Hazardous Materials*, 326, 145-156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.12.035>

- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806-4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Martínez, F. (2005). *Radiactividad en aerosoles atmosféricos de la Provincia de Huelva* [Tesis de Doctorado]. Universidad de Huelva.
- Martínez-Sánchez, D. A., & Jiménez Díaz, G. (2019). Hydraulic fracturing considerations: Insights from analogue models, and its viability in Colombia. *Earth Sciences Research Journal*, 23(1), 5-15. <https://doi.org/10.15446/esrj.v23n1.69760>
- Miskimins, J. (2019). *Hydraulic Fracturing: Fundamentals and Advancements*. Society of Petroleum Engineers.
- Naushad, Mu. (Ed.). (2019). *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0>
- Nelson, A. W., Eitrheim, E. S., Knight, A. W., May, D., Mehrhoff, M. A., Shannon, R., Litman, R., Burnett, W. C., Forbes, T. Z., & Schultz, M. K. (2015). Understanding the Radioactive Ingrowth and Decay of Naturally Occurring Radioactive Materials in the Environment: An Analysis of Produced Fluids from the Marcellus Shale. *Environmental Health Perspectives*, 123(7), 689-696. <https://doi.org/10.1289/ehp.1408855>
- Ortiz, O. P., Peredo, D., Pozo, M., Pérez, E., & Bessieres, D. (2017). Effect of Organic Matter and Thermal Maturity on Methane Adsorption Capacity on Shales from the Middle Magdalena Valley Basin in Colombia. *Energy Fuels*, 12.
- PRI. (2011). Understanding Naturally Occurring Radioactive Material in the Marcellus Shale. *Paleontological Research Institution*, 4.

- Ramadhan, R. A., & Abdullah, K. M.-S. (2018). Radionuclide concentrations analysis of Duhok air atmosphere by gamma spectrometry. *Innovaciencia Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 6(1), 1-8. <https://doi.org/10.15649/2346075X.501>
- Rao, C. N. R., & Sood, A. K. (2013). *Graphene: Synthesis, Properties, and Phenomena*. John Wiley & Sons.
- Raza, H. (Ed.). (2012). *Graphene Nanoelectronics*. Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22984-8>
- Ritter, S. K. (2014). A New Way Of Fracking. *Chemical & Engineering News*, 92(19), 3.
- Romanchuk, A. Yu., Slesarev, A. S., Kalmykov, S. N., Kosynkin, D. V., & Tour, J. M. (2013). Graphene oxide for effective radionuclide removal. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(7), 2321. <https://doi.org/10.1039/c2cp44593j>
- Saint-Fort, R. (2018). Understanding Sorption Behavior and Properties of Radionuclides in the Environment. *Principles and Applications in Nuclear Engineering - Radiation Effects, Thermal Hydraulics, Radionuclide Migration in the Environment*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76215>
- Schlumberger. (2020). *Acidificación Matricial—Schlumberger Oilfield Glossary*. https://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/m/matrix_acidizing.aspx
- Seeck, O. H., & Murphy, B. (2015). *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*. CRC Press.
- Speight, J. G. (2020). Water and Hydraulic Fracturing. En *Natural Water Remediation* (pp. 233-262). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803810-9.00007-3>

- Taqi, A. H., Al-Ani, L. A. A., & Ali, A. M. (2016). Assessment of the natural radioactivity levels in Kirkuk oil field. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 9(3), 337-344. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2016.02.007>
- Thomas, R. (2004). *Practical guide to ICP-MS*. M. Dekker.
- UNSCEAR. (2003). *Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR) 2003* [Text]. https://www.un-ilibrary.org/environment-and-climate-change/report-of-the-united-nations-scientific-committee-on-the-effects-of-atomic-radiation-unscear-2003_a3b729e3-en
- UPME. (2018). *Evaluación de las Cuencas y Estructuración de escenarios de oferta de Hidrocarburos convencionales y No Convencionales*. Unidad de Planeación Minero Energética.
- Wang, X., Chen, L., Wang, L., Fan, Q., Pan, D., Li, J., Chi, F., Xie, Y., Yu, S., Xiao, C., Luo, F., Wang, J., Wang, X., Chen, C., Wu, W., Shi, W., Wang, S., & Wang, X. (2019). *Synthesis of novel nanomaterials and their application in efficient removal of radionuclides*. 35.
- Ward, K. (2017). Hydraulic Fracturing Wastewater: Treatment, Reuse, and Disposal. *Groundwater*, 55(6), 775-775. <https://doi.org/10.1111/gwat.12598>
- World Nuclear Association. (2020). *Naturally Occurring Radioactive Materials NORM*. World Nuclear Association. <https://www.world-nuclear.org/information-library/safety-and-security/radiation-and-health/naturally-occurring-radioactive-materials-norm.aspx>
- Xhixha, G., Baldoncini, M., Callegari, I., Colonna, T., Hasani, F., Mantovani, F., Shala, F., Strati, V., & Xhixha Kaçeli, M. (2015). A century of oil and gas exploration in Albania: Assessment of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORMs). *Chemosphere*, 139, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.018>

- Young, R. J., Kinloch, I. A., Gong, L., & Novoselov, K. S. (2012). The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Composites Science and Technology*, 72(12), 1459-1476. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.05.005>
- Zhang, L., Tice, M., & Hascakir, B. (2020). A Laboratory Study of the Impact of Reinjecting Flowback Fluids on Formation Damage in the Marcellus Shale. *SPE Journal*, 25(02), 0788-0799. <https://doi.org/10.2118/195336-PA>
- Zhao, Y., Liu, Y., Zhang, X., & Liao, W. (2021). Environmental transformation of graphene oxide in the aquatic environment. *Chemosphere*, 262, 127885. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127885>

Apéndices

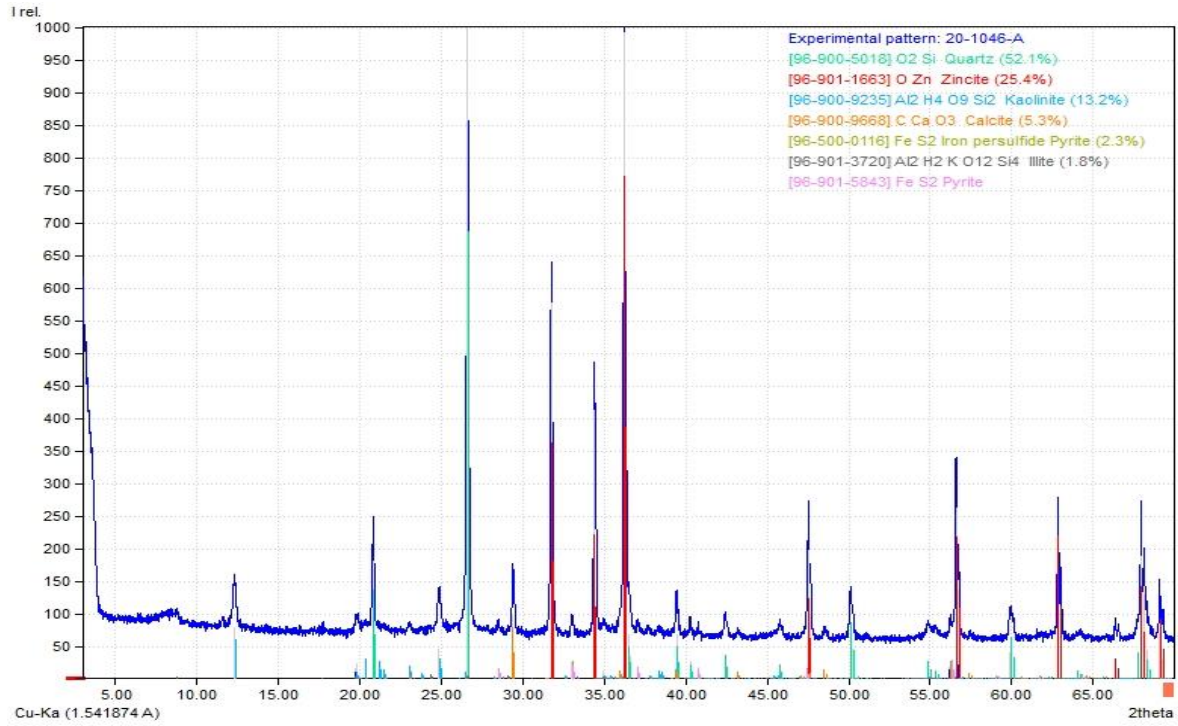
Apéndice A. Composición Multielemental por la técnica de ICP-MS en las muestras de rocas de pozos procedentes de la Cuenca Valle Medio Magdalena (VMM).

Elemento	P-1046	P-1047	P-1048	P-1049	P-1050	P-1051	P-1052	P-1053
Li (ppm)	57,5	83,7	59	37,9	45,1	56,7	52,5	57,2
Na (%)	0,18	0,23	0,21	0,22	0,28	0,4	0,33	0,16
Mg (%)	0,2	0,3	0,43	0,32	0,44	0,45	0,2	0,23
Al (%)	6,32	6,16	5,44	3,58	4,53	5,52	4,29	6,41
K (%)	0,86	1,25	0,49	0,48	0,65	0,95	0,7	0,85
Ca (%)	3,24	4,76	17,5	5,46	11,1	4,2	6,45	8,84
Cd (ppm)	15,6	13,6	85,7	17,7	26,4	4,8	20,6	58,2
V (ppm)	978	786	>1000	502	691	233	630	>1000
Cr (ppm)	119	76	229	62	113	41	96	160
Mn (ppm)	57	90	106	318	236	662	682	95
Fe (%)	1,72	1,63	2,7	1,73	1,93	2,98	2,89	1,98
Hf (ppm)	1,4	1,8	1	0,6	0,3	1,7	1	0,3
Hg (ppb)	50	40	120	180	200	810	620	130
Ni (ppm)	318	188	1440	137	192	55,1	142	444
Er (ppm)	1,9	2,5	3,4	1,6	2	1,8	1,8	3,4
Be (ppm)	1,8	2,8	1,9	1,1	1,4	1,7	1,2	2
Ho (ppm)	0,6	1	1,3	0,6	0,7	0,6	0,7	1,1
Ag (ppm)	0,66	0,83	1,88	1,02	1,23	0,74	1,3	1,82
Cs (ppm)	4,53	5,49	4,2	2,58	3,39	3,52	3,06	4,4

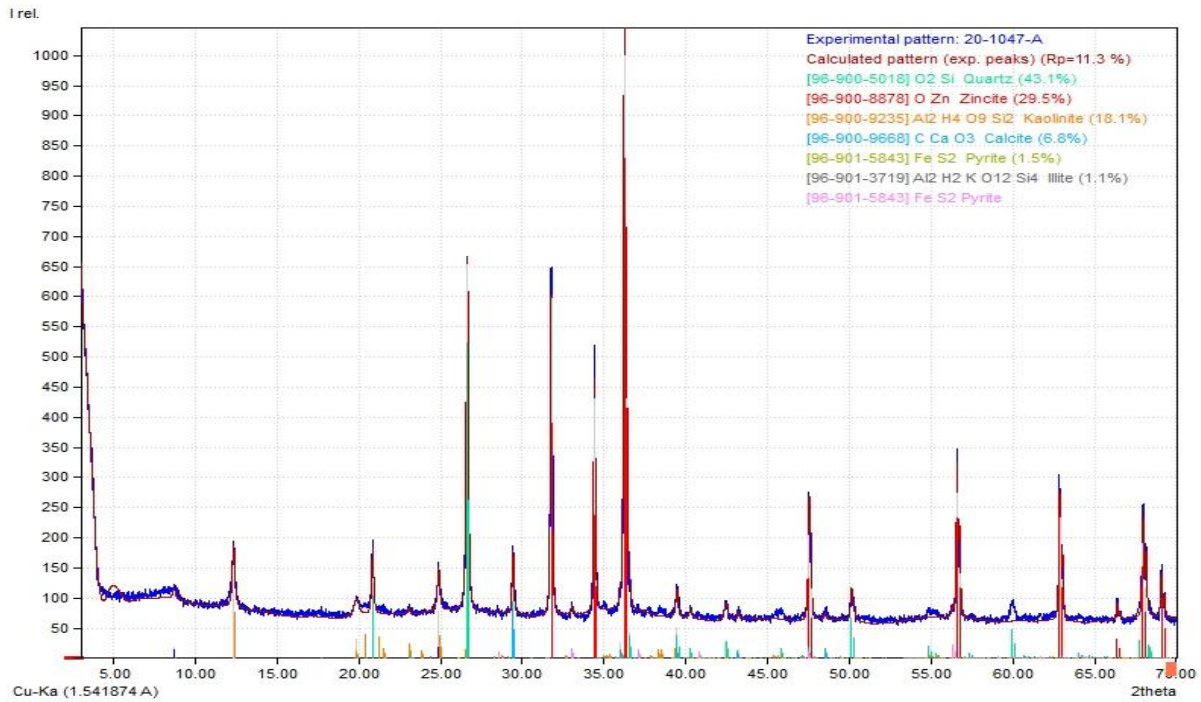
Elemento	P-1046	P-1047	P-1048	P-1049	P-1050	P-1051	P-1052	P-1053
Co (ppm)	5,8	5,2	8,7	6	5,8	5,6	4,5	5,9
Eu (ppm)	0,76	1,24	1,29	0,64	0,83	0,83	0,79	1,19
Bi (ppm)	0,38	0,34	0,31	0,29	0,31	0,28	0,31	0,36
Se (ppm)	15,5	9,4	73	15	21,4	4,2	15	26,6
Zn (ppm)	781	702	3290	849	1140	368	1130	2530
Ga (ppm)	13,8	20,1	16,7	9	11	13,8	11,6	14,4
As (ppm)	24,3	15,3	60,1	31,9	33,4	31	47,8	35,6
Rb (ppm)	57,1	71,1	30,7	31,1	40,7	46,5	34,8	56
Y (ppm)	17,7	27,9	42,4	17	22,1	17,7	20,4	39,2
Sr (ppm)	238	294	543	211	537	442	370	398
Zr (ppm)	44	64	41	26	17	60	40	18
Nb (ppm)	9,4	10,9	8,5	5,7	6,8	9,8	7,4	1,7
Mo (ppm)	178	101	872	82,1	115	23,9	94,7	213
In (ppm)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sn (ppm)	2	3	2	2	2	9	7	2
Sb (ppm)	11,4	7,8	31,7	12,8	13,6	9,9	15,3	18,2
Te (ppm)	0,2	0,3	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2
Ba (ppm)	144	156	160	41	35	66	52	152
La (ppm)	31,1	48,4	41,6	2,2	10,2	3,5	3,7	44,8
Ce (ppm)	58,7	84,7	63,6	11	31,2	13,5	16,9	74,6
Pr (ppm)	6,9	10,5	8,8	2,6	5	3	3,5	9,5
Nd (ppm)	26,2	39	35,2	14,6	21,9	17,9	17,7	37,6
Sm (ppm)	4,5	6,7	6,5	3,3	4,9	4,3	3,9	6,4
Gd (ppm)	3,9	5,5	6,3	3	3,8	3,4	3,4	6,6
Tb (ppm)	0,5	0,8	0,9	0,4	0,6	0,5	0,5	0,9
Dy (ppm)	3,2	4,6	5,6	2,7	3,4	3,2	3,1	5,5

Elemento	P-1046	P-1047	P-1048	P-1049	P-1050	P-1051	P-1052	P-1053
Cu (ppm)	49,8	51,4	109	51,2	54,4	65,6	85,2	85,4
Ge (ppm)	0,2	0,1	0,3	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,4
Tm (ppm)	0,2	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5
Yb (ppm)	1,8	2,5	3,3	1,5	1,9	1,7	1,7	3,2
Lu (ppm)	0,3	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5
Ta (ppm)	0,7	0,8	0,4	0,3	0,2	0,6	0,4	<0,1
W (ppm)	1,5	1,9	1,5	1,1	1,3	1,9	1,5	1,2
Re (ppm)	0,074	0,038	0,825	0,064	0,127	0,015	0,078	0,102
Tl (ppm)	10,5	4,69	30,8	5,31	6,32	2,92	6,34	13,6
Pb (ppm)	22,6	19	20,2	94,5	101	27,1	31,9	25,6
Sc (ppm)	10	11	11	6	8	8	7	10
Th (ppm)	14,7	18,4	11,5	0,6	2,3	0,9	0,9	14,7
U (ppm)	13,5	11,8	49,8	10,3	8,8	5,2	10,8	43
Ti (%)	0,219	0,261	0,213	0,135	0,182	0,231	0,17	0,174
P (%)	0,117	0,27	0,343	0,13	0,166	0,106	0,139	0,659
S (%)	2,09	1,5	3,99	1,74	2,18	1,34	1,97	2,5

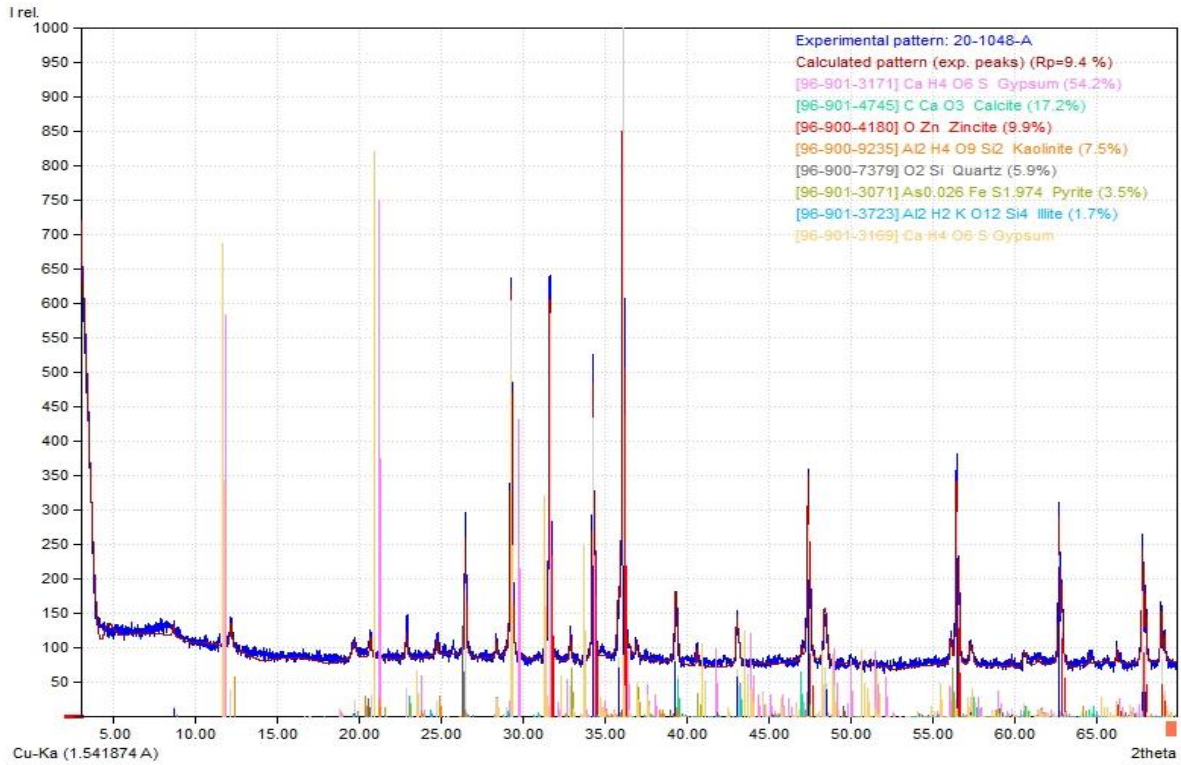
Apéndice B. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1046



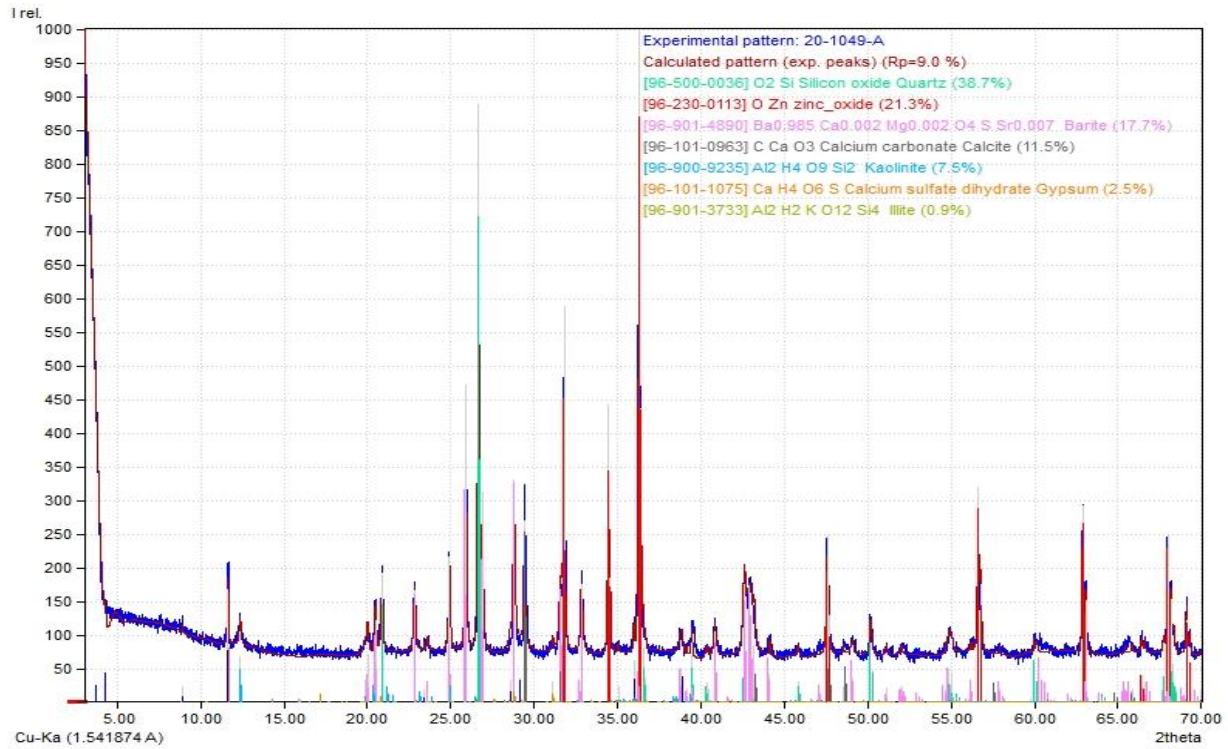
Apéndice C. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1047



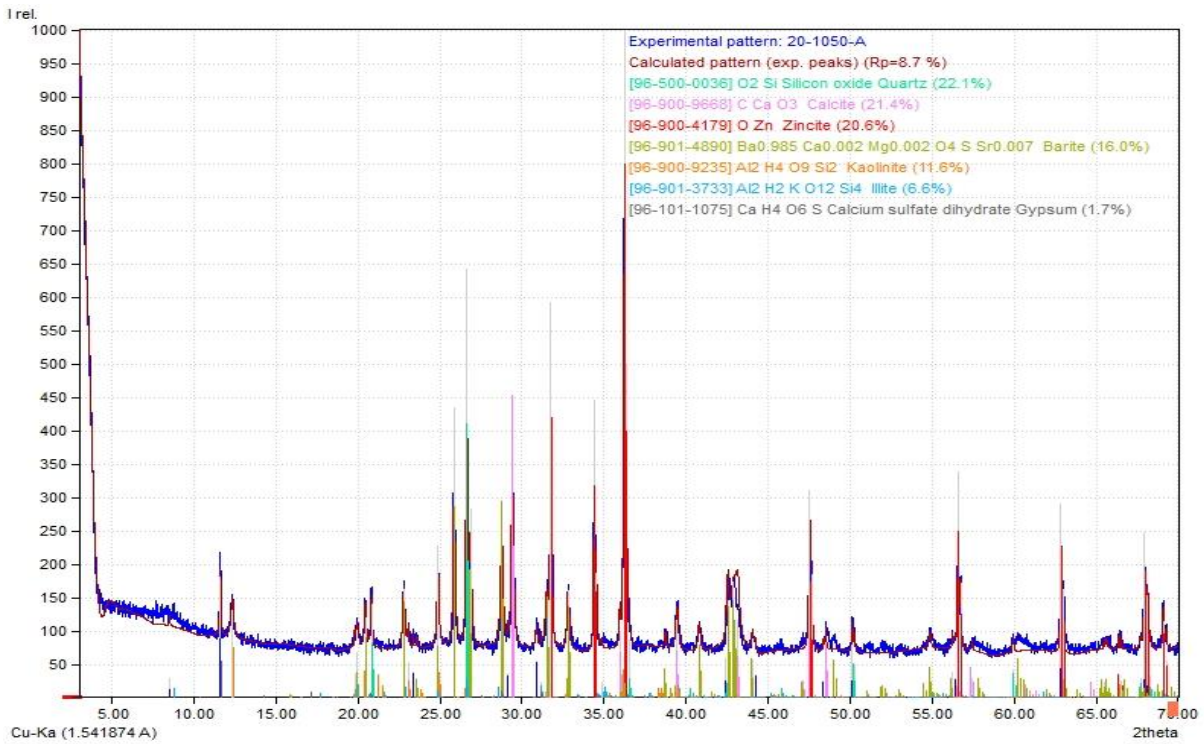
Apéndice D. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1048



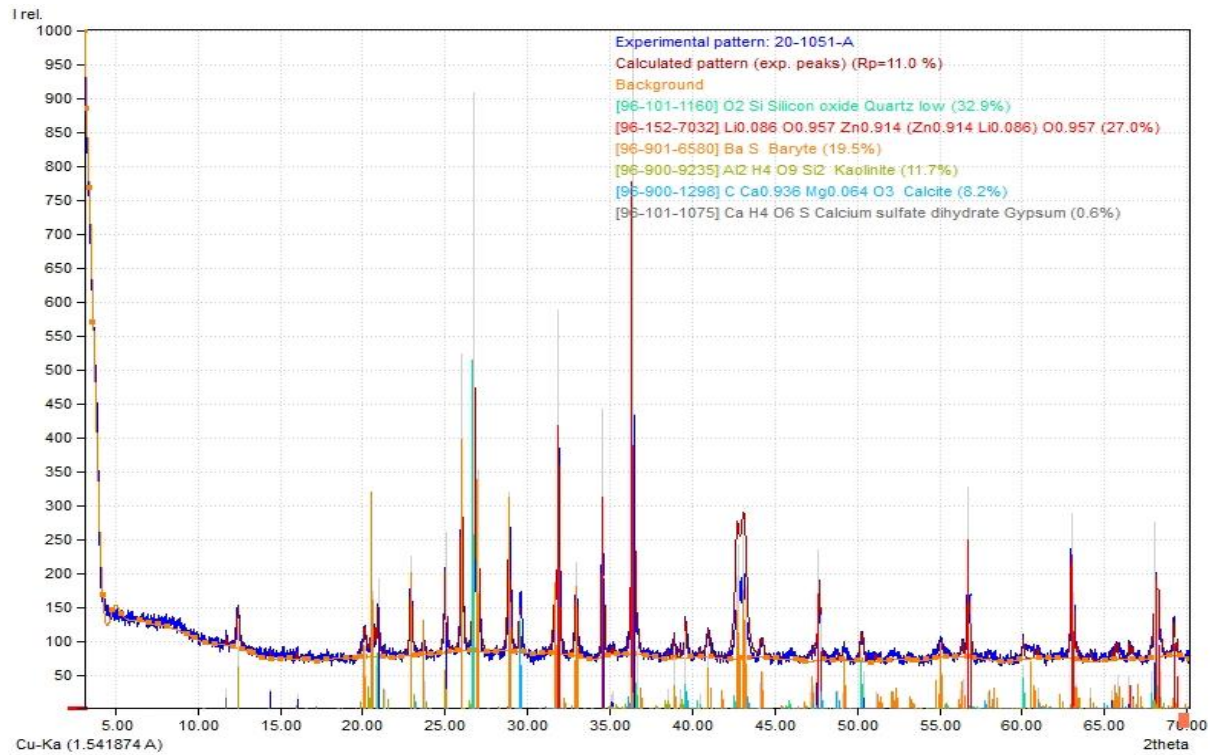
Apéndice E. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1049



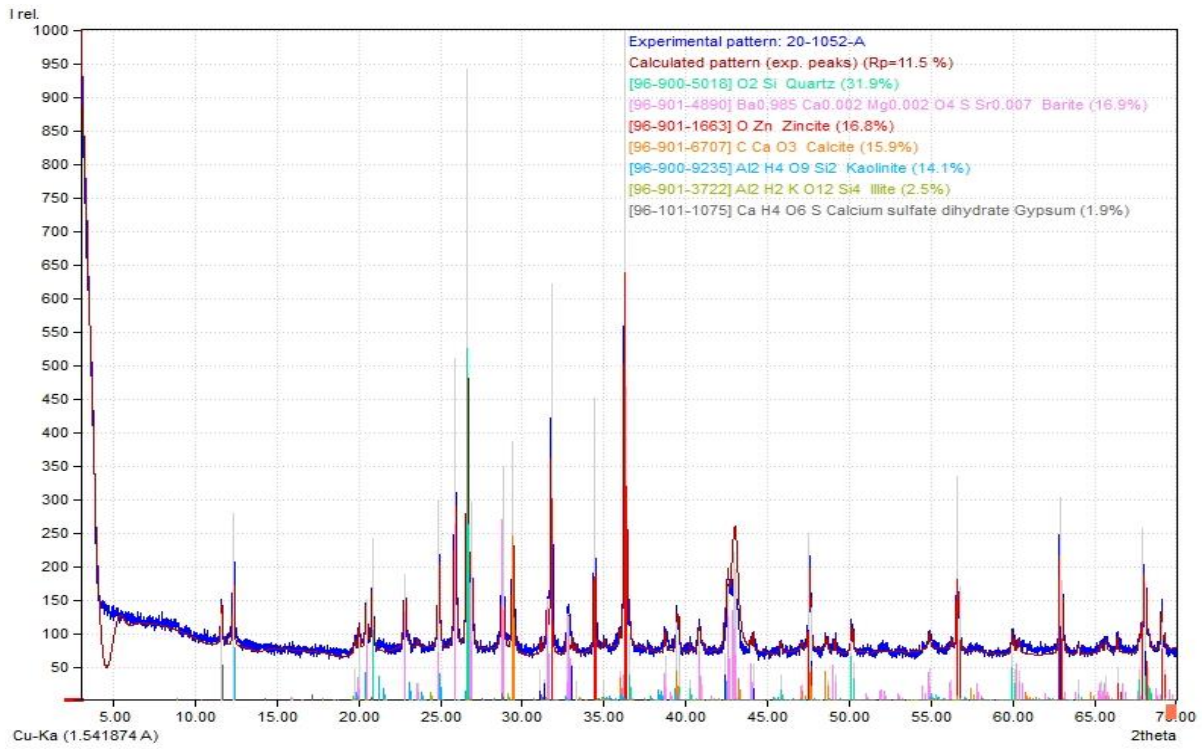
Apéndice F. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1050

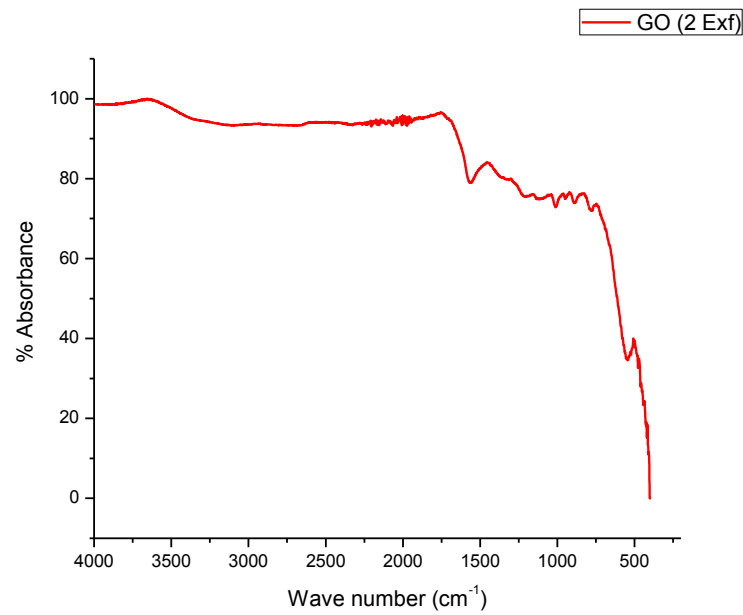


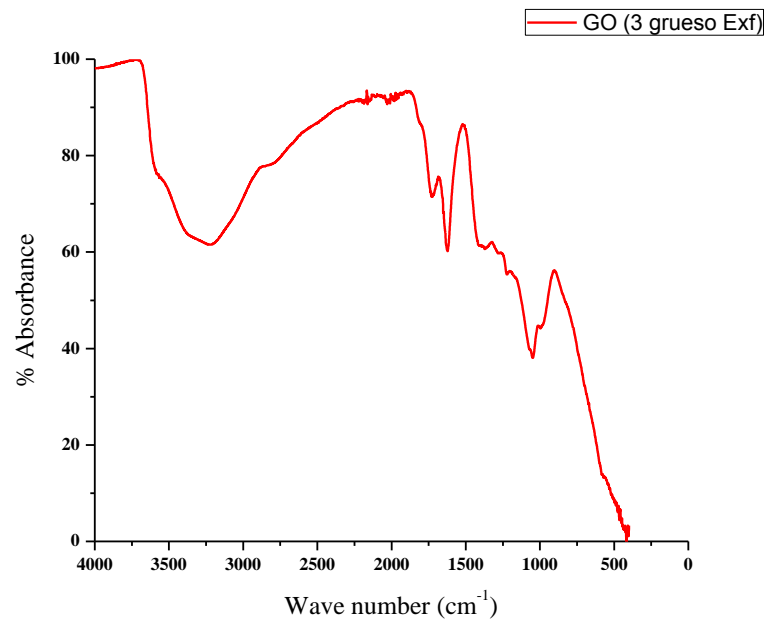
Apéndice G. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1051

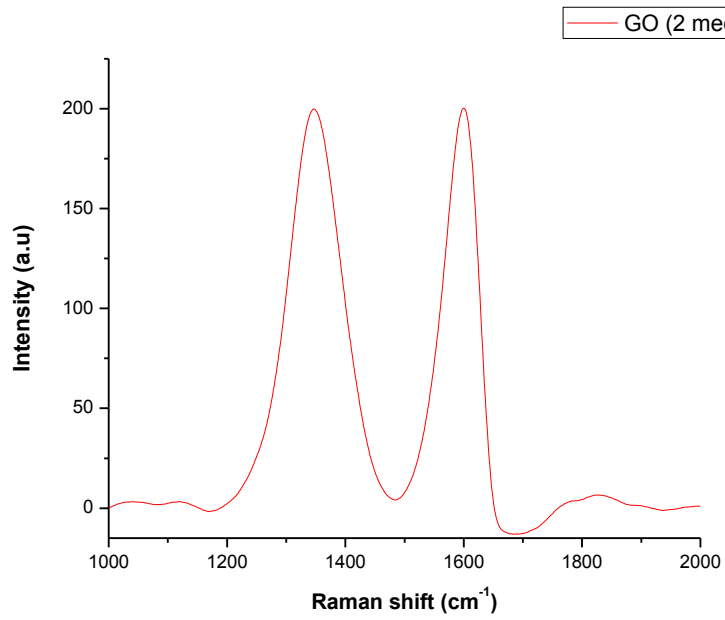


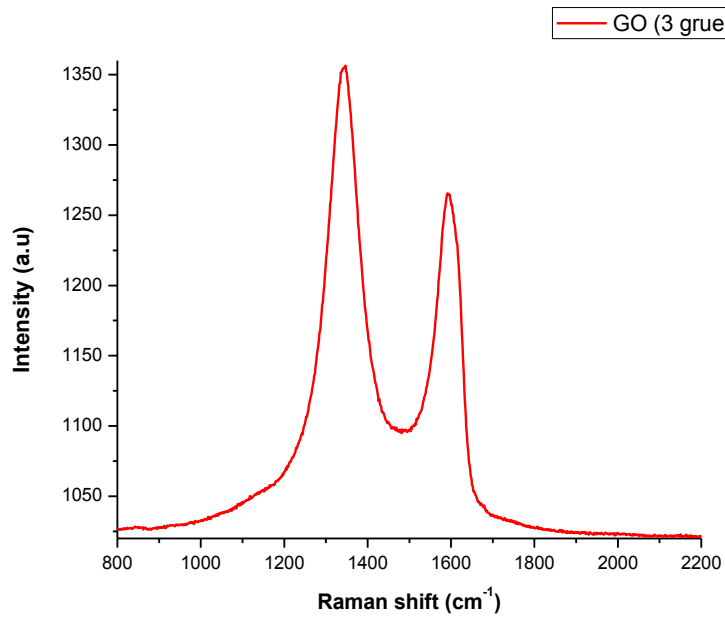
Apéndice H. Resultado DRX correspondiente al Pozo P-1051



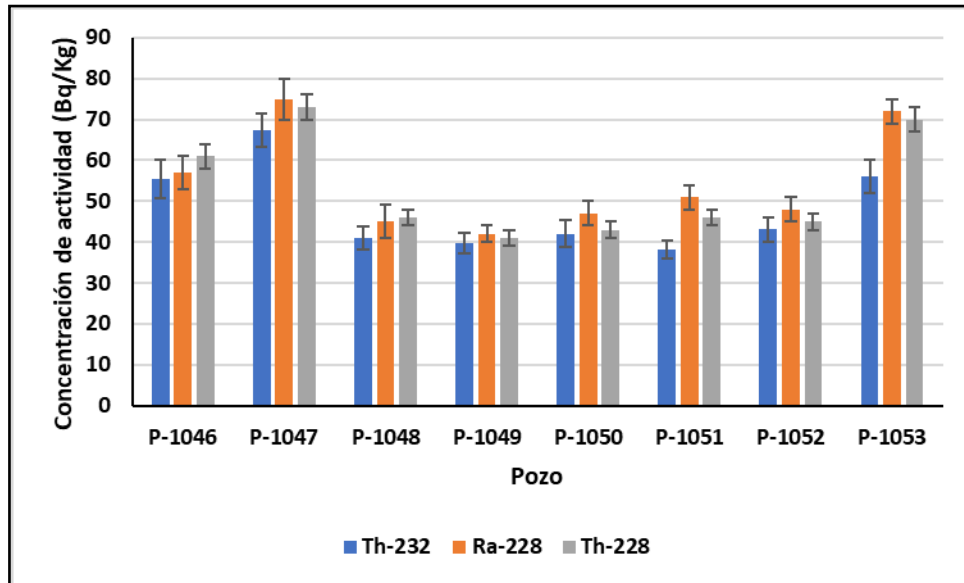
Apéndice I. Espectro FTIR del GO con tamaño de grafito =38 μm 

Apéndice J. Espectro FTIR del GO con tamaño de grafito >38 μm 

Apéndice K. Espectro Raman del GO con tamaño de grafito =38 μm 

Apéndice L. Espectro Raman del GO con tamaño de grafito $>38 \mu\text{m}$ 

Apéndice M. Resultados de concentración de actividad radiactiva de la serie ^{232}Th en los residuos sólidos de la simulación del fracturamiento hidráulico



Apéndice N. Resultados de concentración de actividad radiactiva de la serie ^{238}U en los residuos sólidos de la simulación del fracturamiento hidráulico

