

Remoción de isotopos radiactivos de aguas provenientes del fracturamiento hidráulico de yacimientos no convencionales utilizando agro-materiales residuales.

K Zapata Universidad Nacional de Colombia, JM Holguín Universidad Nacional de Colombia, F Marín Universidad de Granada, A Pérez Universidad de Granada, CA Franco Universidad Nacional de Colombia, FB Cortes Universidad Nacional de Colombia.

Categoría: Marque con una "X"

- Artículo Técnico
- Tesis Pregrado
- Tesis Posgrado

Derechos de Autor 2022, ACIPET

Este artículo técnico fue preparado para presentación en el XIX Congreso Regional Colombiano de Petróleo, Gas y Energía organizado por ACIPET en Cartagena, Colombia.
Este artículo fue seleccionado para presentación por el comité técnico de ACIPET, basado en información contenida en un resumen enviado por el autor(es).

Resumen

El fracturamiento hidráulico (HF) es la técnica más utilizada para extraer petróleo y gas de yacimientos no convencionales, no obstante, genera grandes volúmenes de aguas residuales con componentes típicos de las formaciones fracturadas, entre los que se hallan isótopos radiactivos como el uranio-238. Si bien los materiales radiactivos se producen naturalmente en bajas concentraciones, representan altos riesgos de toxicidad biótica.

La presente investigación tuvo como objetivo elaborar carbones inteligentes (AC) a partir de residuos de la agroindustria como propuesta para la remoción por fisisorción de iones de uranio presentes en salmueras que simulan aguas de retorno durante el fracturamiento. Los materiales se obtuvieron por activación química y pirólisis de semillas de frutas, y fueron modificados en superficie para agregar heteroátomos de nitrógeno, fósforo y fósforo/nitrógeno, posteriormente se caracterizaron fisicoquímicamente. Finalmente, se llevaron a cabo ensayos de adsorción tipo Batch a condiciones relevantes de campo y se evaluó el efecto de la naturaleza química del material, la relación de adsorbato/adsorbente y la salinidad del agua de retorno sobre la eficiencia adsorptiva, así como la capacidad de reúso de los materiales. Los resultados revelaron capacidades de eliminación de uranio de hasta 500 mg/g material (eliminación del 100%) en 4 h, utilizando una relación de adsorbente/ adsorbato 5:1 y concentraciones de solución salina entre 0 y 5% p/v. Los materiales fueron reutilizables durante 30 ciclos. La presente invención posee un enorme potencial para la mitigación de los impactos ambientales asociados al fracturamiento hidráulico, y al mejor de nuestro conocimiento, hoy día no existen propuestas de este tipo en el ámbito energético.

Introducción

Los yacimientos no convencionales se consideran actualmente como fuentes viables de energía para que diferentes países garanticen sus necesidades y aumenten las reservas y consolidar la autosuficiencia energética.^{1,2} Por lo tanto, la producción de petróleo y gas no convencional ha aumentado continuamente. Por ejemplo, en 2015, la producción anual de petróleo y gas no convencional ascendió a 30 mil millones de BOPD y 9.273×10^8 Nm³, respectivamente, debido principalmente a procesos de fracturamiento hidráulico (HF).³

El fracturamiento hidráulico es una técnica comúnmente utilizada para la explotación de petróleo y gas en yacimientos de rocas de ultra baja permeabilidad, como formaciones apretadas, lutitas y carbón. Esta técnica utiliza fluidos a base de agua compuestos de tensioactivos, polímeros, estabilizadores de arcilla, biocidas y arena que se inyectan a altas presiones en la formación.⁴ Este proceso crea nuevas fracturas, lo que favorece la productividad del pozo debido a la mayor conectividad de los poros y fracturas existentes y, por lo tanto, aumenta la permeabilidad para conducir los fluidos hacia el pozo. Sin embargo, la roca asociada a estos reservorios tiene diferentes elementos radiactivos como sodio (Na), torio (Th) y uranio (U), que se conocen como materiales radiactivos naturales (NORM).⁶ En consecuencia, se generan cantidades significativas de aguas producidas durante los procesos de explotación y fracturación, llamadas de retorno, que llevan consigo diversos elementos radiactivos. Los NORM son contaminantes bien documentados de desechos de petróleo y gas que deben controlarse para evitar contingencias ambientales.⁷ Algunos autores reportan la adsorción de iones de uranio (VI) en soluciones acuosas por carbón activado modificado con polietilenoimina magnética⁸, adsorción de NORM usando ácido húmico insolubilizado⁹, o eliminación por biosorción de Th (IV) por *Aspergillus Niger*¹⁰ y otros que incluyen la adsorción con zeolita, y

resinas.^{11,12} Pero, hasta donde sabemos, no existen estudios en la literatura del efecto de las propiedades fisicoquímicas de los materiales y las aguas de retorno sobre la capacidad adsorptiva de los materiales, sumado a esto, el presente trabajo propone ideas encaminadas a modelos de economía circular que aventajen los desarrollos desde una perspectiva costo-efectiva y sostenible, toda vez que propende por la síntesis de materiales adsorptivos a partir de residuos de la agroindustria con altas tasas de reúso de modo que se cuenten con tecnologías más limpias y competitivas frente a las escasas propuestas que se reportan hoy día. En Colombia, por ejemplo, las reservas probadas de hidrocarburos se pronostican suplirán las necesidades de aproximadamente 6.2 años, y mientras el debate político se centra en la aprobación o no de pilotos de fracturamiento hidráulico, la comunidad científica debe establecer planes de acción multifactoriales que contemplen la mitigación de los impactos del fracturamiento hidráulico que se vislumbra inminente en tanto no contemos con un nuevo modelo energético. Dados los antecedentes, el objetivo principal de este trabajo fue desarrollar carbones activados (AC) a partir de desechos de la agroindustria con características fisicoquímicas inteligentes para la eliminación de iones de uranio, así como una evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales y las aguas que condicionan el proceso de remoción. Este es el primer trabajo a nivel nacional encaminado al desarrollo de materiales verdes para el tratamiento terciario de aguas de retorno obtenidas posterior al fracturamiento hidráulico como propuesta a la mitigación ambiental durante la explotación de yacimientos no convencionales.

Materiales

Semillas de fruta provistas por una compañía local se seleccionaron como materia prima para la producción del carbón activado. Las semillas se limpiaron con agua acidulada con HCl al 0.1% p/v (grado $\geq 36\%$, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.), se trituraron y tamizaron hasta un tamaño de 1,0 mm - 2,0 mm, posteriormente se secaron a 90 °C hasta peso constante.

Se utilizó ácido fosfórico (grado reactivo $\geq 80\%$, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.) para la activación química de la materia prima antes de la carbonización. Se utilizaron melamina, ácido fosfórico y fosfato de amonio (grado reactivo $\geq 98\%$, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.) para la funcionalización de la superficie del material. Se usó agua destilada para los procesos posteriores de lavado. Y finalmente, se usó un acetato de uranio como precursor del ion uranio (grado reactivo $\geq 98\%$, Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.) para los ensayos de adsorción.

Métodos

Preparación de carbones. Los carbones activados (AC) se elaboraron mediante la activación química de las semillas de fruta previamente adecuadas con una solución de ácido fosfórico siguiendo el proceso descrito por Moreno-Castilla et al.¹³ Para ello, se mezclaron 100 g de semillas con una solución ácida en una relación de masa de 1:2. La mezcla se maceró y se secó usando una lámpara IR durante 20 h. Para la obtención de los carbones, la mezcla se pirolizó en horno tubular (Heraeus, Hanau, Alemania) con una rampa de calentamiento de 10°C.min⁻¹ hasta 840°C y posteriormente se dejó en remojo 2 h bajo flujo de nitrógeno (N₂) a 300 cm³.min⁻¹. El material obtenido se trató con agua destilada hasta pH = 7 y se almacenó a 90°C hasta su uso.

Modificación química de los carbones. Para la modificación química de los carbones, se utilizó el protocolo de impregnación incipiente previamente reportado con algunas modificaciones.¹⁴ Para ello, se gotearon soluciones de agentes funcionalizantes melamina, ácido fosfórico y fosfato de amonio sobre los carbones para incorporar heteroátomos de Nitrógeno (N), fósforo (P) y fósforo+nitrógeno (NP), respectivamente. Las nuevas muestras fueron etiquetadas como AC-N, AC -P o AC-NP de acuerdo al tipo de átomo modificante. Para esta propuesta, las soluciones con los heteroátomos P y N/P se prepararon en agua con base al límite de solubilidad, mientras que la melamina para añadir átomos de N, se preparó en etanol.¹⁵ Prontamente, estas soluciones se gotearon sobre los carbones y al finalizar, los materiales se secaron con lámpara IR durante 20 horas y, finalmente, se calentaron a 700 °C bajo un flujo de nitrógeno de 300 cm³.min⁻¹ durante una hora usando horno tubular (Heraeus, Hanau, Alemania), esta última etapa tuvo como objetivo lograr la modificación irreversible del material carbonoso.

Caracterización de los carbones activados. Se usó análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar la morfología de los materiales utilizando un microscopio GEMINI-1530 (Berlín, Alemania). Las propiedades de textura se calcularon a partir de las isothermas de sorción de N₂ utilizando un instrumento Quadrasorb SI (Florida, EE. UU.). La ecuación Brunauer – Emmett – Teller (BET) se ajustó a las isothermas para estimar el área de superficie (S_{BET}), mientras que el modelo Dubinin – Radushkevich (DR) se usó para calcular las propiedades de los microporos como volumen microporoso (V_{mic}) y tamaño medio microporoso (L_{mic}).¹⁶ La porosimetría de mercurio se desarrolló para obtener el volumen de macroporos (V_{macro}) y ancho de macroporos (L_{macro}), así como las propiedades de los mesoporos (V_{meso} , L_{meso}) mediante el uso de un instrumento AutoPore IV 9510 hasta una presión de 2000 kg.cm⁻² (Georgia, Estados Unidos).

Las distribuciones de tamaño de poro (PSD) se calcularon mediante la aplicación de QSDFT a isotermas de adsorción de N₂ y resultados de porosimetría de mercurio. El volumen total de poros, V_T, se calculó a partir de la distribución de tamaño de poro completa (PSD). Las propiedades químicas de los materiales se obtuvieron mediante análisis de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y determinación del PZC esto último a través de análisis instrumental usando un nanoporus-3 Micromeritics (Norcross, ATL).¹⁷

Adsorción de uranilo sobre carbón activado. Previo a valorar el efecto de la relación adsorbato/adsorbente y la concentración salina de las aguas de retorno simuladas a través de isotermas de sorción, se realizó una selección de los materiales más eficientes durante el proceso de remoción, para ello se ejecutaron pruebas de adsorción tipo Batch de acuerdo con el método previamente informado por Khalili et al.¹² Los ensayos se realizaron en montajes discontinuos usando soluciones acuosas de uranilo a 500 mg.L⁻¹ y una relación de adsorbente/adsorbato 10:1, a continuación la mezcla se dejó a 300 rpm durante 24 horas, tiempo tras el cual se determinó el contenido residual de uranilo en la solución por fluorimetría usando un espectrofluorímetro Perkin Elmer (Thermo Scientific, Waltham, MA, EE. UU.) a condiciones de λExc. = 369 nm, λEmi. = 510, Slit exc. = 10 nm, y Slit emi. = 10 nm

Isotermas de Adsorción. Las isotermas de adsorción de uranilo se desarrollaron en los materiales que resultaron ser más eficientes y permiten determinar la afinidad del material por el adsorbato bajo diferentes escenarios. Se construyen graficando la concentración máxima adsorbida (Nads-Eje Y) y la concentración no adsorbida -o en equilibrio- (Ce-Eje X) de un conjunto de montajes basados, para la presente investigación se realizaron 1. Variando la cantidad de adsorbente y 2. Variando la salinidad de los ensayos. Para determinar la concentración de iones uranilo antes y después de los montajes bajo los diferentes efectos se usó un espectrofluorímetro considerando la capacidad del uranilo de emitir fluorescencia, así como la sensibilidad del equipo para la determinación de analitos en a concentraciones de partes por millón y partes por billón. Todos los montajes fueron agitados a 300 rpm por 4 horas a temperatura ambiente. La cantidad de iones adsorbidos se expresó en unidades de mg de uranilo por gramo de material, que se estimó de acuerdo con la ecuación (1).¹⁸

$$N_{ads} = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \dots\dots\dots(1)$$

Donde, C₀ (mg.L⁻¹) es la concentración inicial de uranilo mientras que C_e (mg.L⁻¹) es la concentración de equilibrio de uranilo (concentración en cada Batch al finalizar el ensayo), V (L) es el volumen de la solución de uranilo, y W (g) es la masa de carbones utilizada para el ensayo.

Efecto de la relación adsorbente/adsorbato sobre la eficiencia de adsorción de iones uranilo. Se llevaron a cabo pruebas usando una única concentración de uranilo en agua desionizada (500 mg.L⁻¹) y diferentes cantidades del adsorbente. Para esto, se emplearon 100 mg, 200 mg y 400 mg de los materiales por cada 20 ml de solución de uranilo logrando relaciones masa/volumen de 5:1, 10:1 y 20:1, respectivamente. Las isotermas para cada material se estimaron como se describió anteriormente.

Efecto de la salinidad sobre la eficiencia de adsorción de iones uranilo. Se realizaron pruebas con soluciones de diferente salinidad. Para esto, se prepararon salmueras a concentraciones finales de KCl al 1%, 3% y 5% p.v-1 y una relación fija masa/volumen de 10:1, de nuevo la concentración de uranilo se ajustó a 500 mg.L⁻¹. Las isotermas para cada material se estimaron como se describió anteriormente.

Modelo de equilibrio sólido-líquido (BET). El modelo BET se ha utilizado ampliamente para ajustar los datos experimentales de la isoterma de sorción.¹⁹ Este modelo describe principalmente los fenómenos de adsorción multicapa para sistemas líquido-sólidos como es el caso²⁰⁻²³ permita hacer extrapolaciones sobre la afinidad de la pareja adsortiva. El modelo se presenta en la ecuación (2) descrita a continuación

$$q = q_{max} \frac{K_s C_e}{(1 - K_l C_e)(1 - K_l C_e + K_s C_e)} \dots\dots\dots(2)$$

donde, q es la cantidad de uranilo (mg/g) adsorbido en equilibrio; q_{max} es la capacidad máxima de adsorción (mg/g); C_e es la concentración de equilibrio de uranilo en la fase acuosa (mg/L); y K_s (L/mg) y K_l (L/mg) son las constantes de equilibrio de adsorción para la primera capa y las capas superiores, respectivamente.

Ensayos de Reúso. La capacidad de reúso se evaluó como se describe a continuación: los composites (carbones con uranilo adsorbido), se dejaron en una solución de NaOH a un pH de 12. Después de 24 h, el contenido de uranilo desorbido se cuantificó por fluorescencia como se explicó previamente y consecutivamente, los materiales se re-utilizaron en pruebas de absorción utilizando una relación masa/volumen 10:1, 300 rpm durante 4 h, en ausencia de sales a 25°C. Los resultados se expresaron como capacidad de adsorción en función del tiempo.

Resultados

Caracterización de los materiales. A través de análisis SEM se examinó la morfología de los cuatro carbones obtenidos, carbón base (AC) y modificado con átomos de N, P y N/P, etiquetados como AC-N, AC-P, AC-NP, respectivamente. Imágenes ilustrativas se muestran en la Figura 1, se aprecia que los carbones son redes tridimensionales de partículas amorfas en régimen micrométrico, dispuestas al azar y con grandes espacios entre las partículas primarias, que definen su porosidad y capacidad adsorptiva. Otros estudios han descrito este tipo de arreglo.^{24,25}

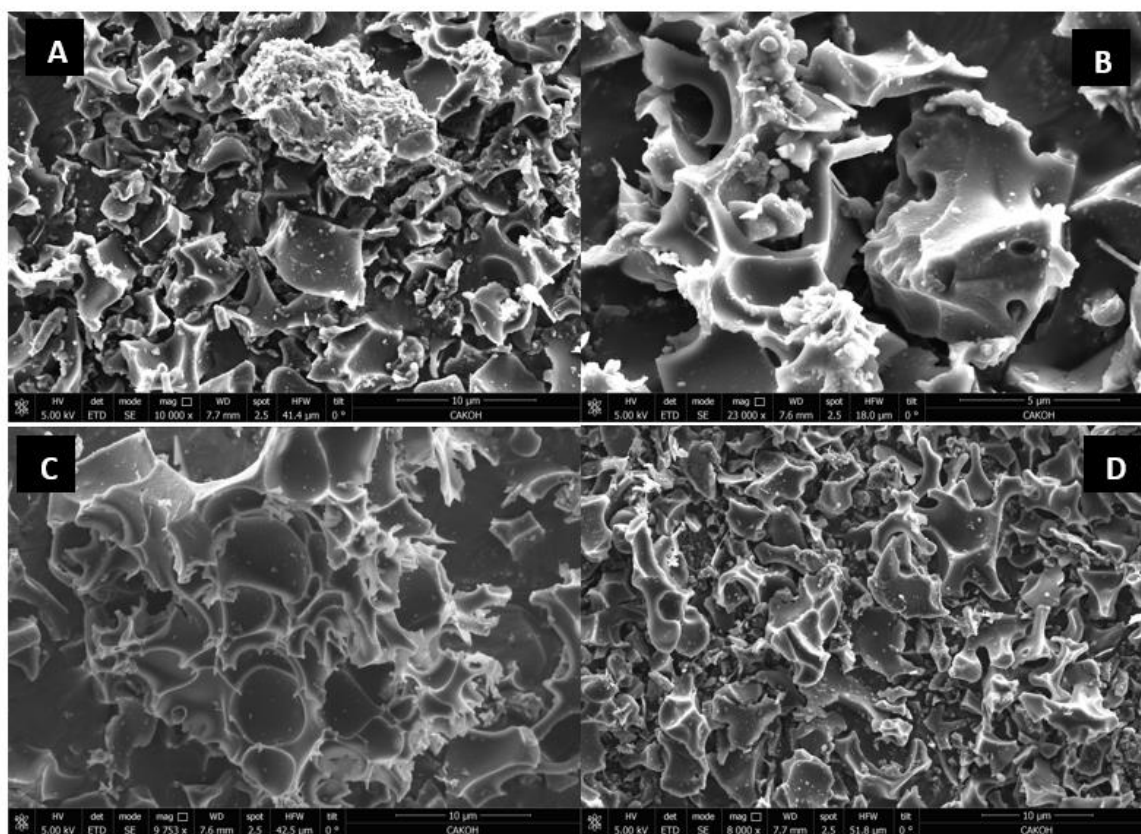


Figura 1. Microestructura obtenida por análisis SEM para los carbones activados A. Sin funcionalización (AC); B. Funcionalizados con átomos de Nitrógeno (AC-N); C. Funcionalizados con átomos de fósforo (AC-P) y D. Funcionalizados con átomos de Fósforo+Nitrógeno (AC-NP)

Las isothermas de sorción de N₂ de los materiales se presentan en la Figura 2. Todos los carbones mostraron isothermas híbridas tipo I-IV con un loop de histéresis H₄ de acuerdo con la UIPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada)²⁶, estos resultados son característicos de materiales híbridos micro-mesoporosos con poros estrechos en forma de hendidura. La ligera pendiente a bajas presiones relativas inferiores a 0.1 es evidencia del desarrollo de la monocapa característica de microporos. Después de eso, la curva se pronuncia indicando el comienzo de la fisión multicapa, que corresponde al llenado de mesoporos. Se ha reportado que el ácido fosfórico funciona como agente activante aumentando el espacio micro y mesoporoso y provocando el colapso de los macroporos.^{27,28}

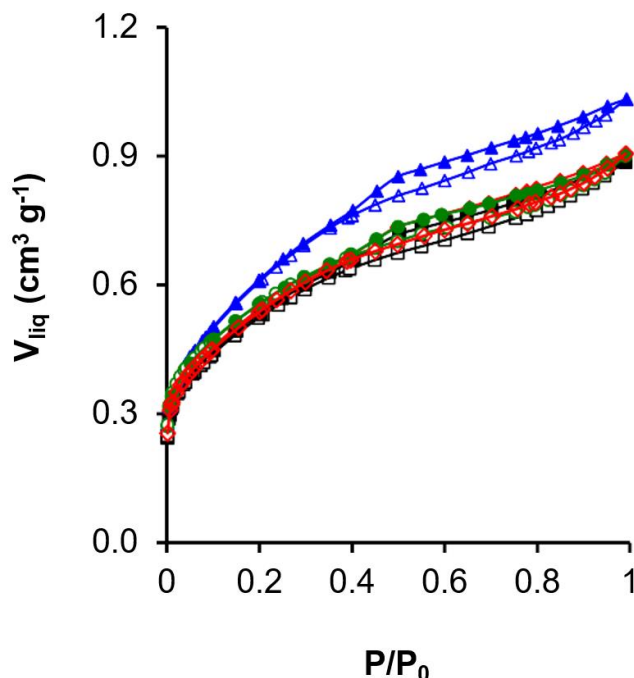


Figura 2. Isotermas de N_2 a $-196^\circ C$ para carbón activado ●, sin funcionalización (AC); ◆, funcionalizado con átomos de Nitrógeno (AC-N); ▲, funcionalizado con átomos de fósforo (AC-P) y ■, funcionalizado con átomos de Nitrógeno+Fósforo (AC-NP). Adsorción (símbolos abiertos); desorción (símbolos cerrados).

Las propiedades de textura se derivan de las isotermas presentadas en la Figura 2 y se resumen en la Tabla 1. Todas las muestras fueron híbridos microporosos-mesoporosos; V_{micro} y V_{meso} representaron, cada uno, el 40% del volumen poroso total del material (VT). Los materiales funcionalizados exhibieron un volumen poroso total (VT) ligeramente más bajo que la muestra sin funcionalizar AC, lo cual es de esperarse, considerando que los heteroátomos bloquean los poros por deposición en los espacios micro y mesoporosos.²⁷ Sin embargo, la modificación con ácido fosfórico (P) de AC dando como resultado el material AC-P, tuvo un doble efecto de activación, aumentando el volumen poroso total.

Tabla 1. Propiedades de textura del carbón activado sin funcionalización (AC); funcionalizado con átomos de Nitrógeno (AC-N), funcionalizado con átomos de fosforo (AC-P) y funcionalizado con átomos de Nitrógeno+Fósforo (AC-NP).

| Muestra | S_{BET} $m^2.g^{-1}$ | V_{micro} $cm^3.g^{-1}$ | L_{micro} nm | V_{meso} $cm^3.g^{-1}$ | L_{meso} nm | V_{macro} $cm^3.g^{-1}$ | V_T $cm^3.g^{-1}$ |
|---------|---------------------------|------------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------|------------------------------|------------------------|
| AC | 1224 | 0.442 | 1.33 | 0.375 | 2.46 | 0.145 | 0.962 |
| AC-N | 1169 | 0.420 | 1.36 | 0.404 | 2.44 | 0.125 | 0.951 |
| AC-P | 1296 | 0.450 | 1.37 | 0.484 | 2.38 | 0.123 | 1.071 |
| AC-NP | 1139 | 0.409 | 1.34 | 0.403 | 2.18 | 0.041 | 0.848 |

Las distribuciones de tamaño de poro (PSD) de los materiales sintetizados se muestran en la Figura 3. Los resultados obtenidos por el acoplamiento de las isotermas de N_2 y la porosimetría de mercurio confirman que los materiales de carbono son materiales microporosos-mesoporosos y que el volumen macroporoso (V_{macro}) representa menos del 20% del volumen total (VT) en todos los casos. Todas las distribuciones mostraron comportamientos bimodales; el ancho medio de microporos se centró en L_{micro} de 1.34 ± 0.03 nm, y el ancho medio de mesoporos se centró en, L_{meso} 2.36 ± 0.28 nm, este tipo de poros representan el 80% del área total. Estos resultados concuerdan con los reportados por Moreno-Castilla et al.¹³ Y serán fundamentales para entender la acomodación de los iones uranio que estará determinada por la física y la química del espacio poroso del material.

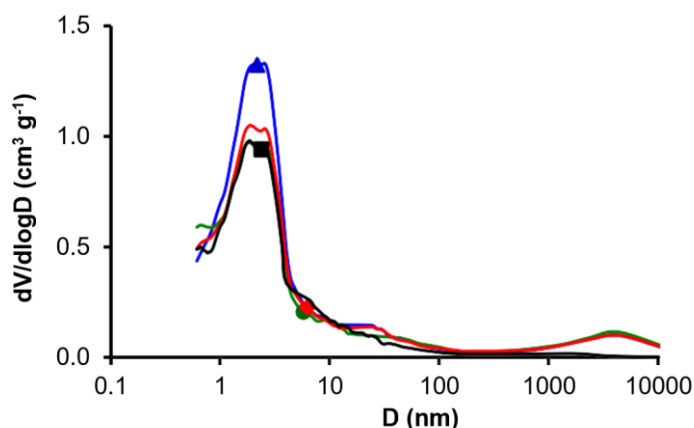


Figura 3. Distribución del tamaño de poro para carbón activado: ●, sin funcionalización (AC); ◆, funcionalizado con átomos de Nitrógeno (AC-N); ▲, funcionalizado con átomos de fósforo (AC-P) y ■, funcionalizado con átomos de Nitrógeno+Fósforo (AC-NP). Obtenido por la aplicación de QSDFT a las isotermas de adsorción de N₂ y porosimetría de mercurio.

Además del espacio poroso disponible, la química superficial del material es esencial para la estabilización de los iones uranilo. Las composiciones químicas de los carbones se resumen en la Tabla 2. En general, la superficie estuvo constituida principalmente de átomos de Carbono ($\approx 80\%$), reportando nitrógeno residual para AC-N y AC-NP lo que corrobora la eficiencia del proceso de funcionalización. También se confirmó la presencia de átomos de fósforo para AC-P, y para todos los materiales en general gracias al proceso de activación previo a la pirolisis.

Tabla 2. Concentración atómica superficial determinada por análisis XPS para el carbon sin funcionalización (AC); funcionalizado con átomos de Nitrógeno (AC-N), funcionalizado con átomos de fósforo (AC-P) y funcionalizado con átomos de Nitrógeno+Fósforo (AC-NP).

| Muestra | Concentración atómica superficial (%) | | | | Heteroátomos(O+P) | PZC |
|---------|---------------------------------------|-----|-----|-----|-------------------|------|
| | C1s | O1s | N1s | P2p | | |
| AC | 85.5 | 7.7 | - | 6.7 | 14.4 | 2.44 |
| AC-N | 84.6 | 7.6 | 1.1 | 6.7 | 14.3 | 2.96 |
| AC-P | 83.4 | 7.7 | - | 8.9 | 16.6 | 1.92 |
| AC-NP | 82.3 | 7.7 | 0.6 | 7.3 | 15.0 | 2.03 |

El potencial de carga cero (PZC) se determinó y es un parámetro crítico para entender la densidad de carga que adquiere cada material en las aguas de retorno condicionando la interacción con los iones de uranilo. Por definición el PZC se define como el valor de pH en el cual la carga total en la superficie del adsorbente es neutra y determina la densidad de carga de los materiales bajo diferentes pH^{29,30} y está influenciada en gran medida por los átomos que poseen los materiales en su superficie, este trabajo tuvo como objetivo la elaboración de materiales de diferentes naturalezas químicas con el propósito de entender el efecto sobre la remoción de iones uranilo. Para el presente estudio el PZC de todos los materiales fue cercano a 2.0, de modo que tras ser sometidos al pH de las aguas usadas durante el fracturamiento hidráulico con pHs superiores a este, entre 5 y 7, los materiales asumirán densidades de carga negativas y serán catalogados como materiales anicónicos. El uso del agente activante (H₃PO₄) promovió la formación de enlaces con grupos fosforilo que son nucleofílicos y generan una superficie cargada negativamente con bajo PZC. Resultados comparables han sido encontrados por otros investigadores.^{31,32} La adición de heteroátomos como nitrógeno, libre (N) o combinado (NP), aumentó ligeramente el valor de PZC debido a la presencia de grupos amino cargados positivamente por tanto se definen bases de Lewis.³³ Esta gama de materiales a nivel químico y físico permitirá interpretar a nivel molecular la afinidad del material por los iones uranilo radiactivos.

Desempeño adsorptivo de los materiales. Inicialmente se evaluó la capacidad de los carbones activados con diferentes naturalezas químicas para eliminar iones uranilo. Los materiales evaluados alcanzaron remociones de uranilo entre 50% y 100% después de 4 horas. Las eficiencias de adsorción se dieron en el siguiente orden (97%) AC-N> (96%) AC> (81%) AC-NP> (56%). La Figura 4 muestra la

correlación entre las propiedades porosas y químicas de los materiales previamente descritas y la capacidad de eliminar iones de uranilo. Los resultados revelaron que el volumen mesoporoso, el valor de PZC y el contenido de átomos de O+P, son determinantes durante el proceso de remoción (coeficientes de correlación de Pearson (PCC) > 0.80) a diferencia de los volúmenes macro y microporoso que parecen no tener ningún efecto sobre las propiedades de adsorción de los materiales (PCC < 0.50).

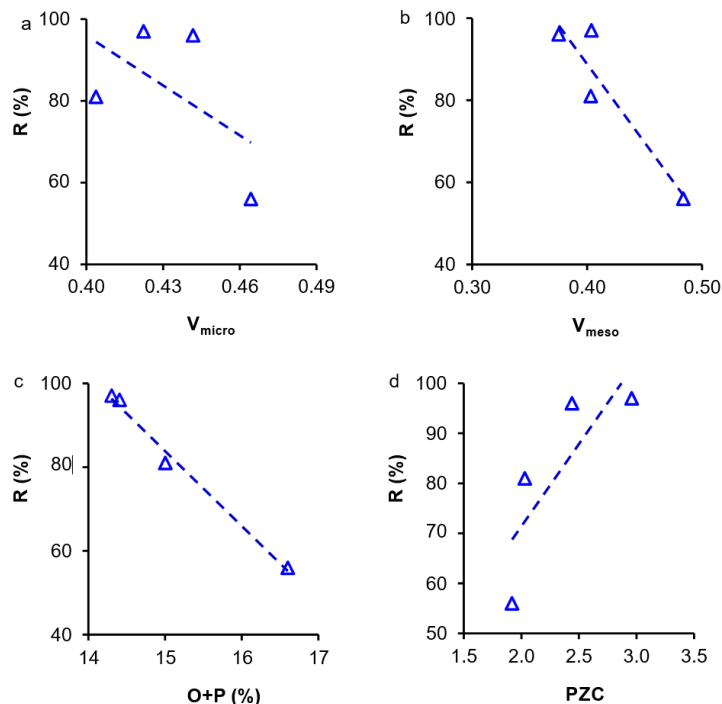


Figura 4. Correlación entre las propiedades porosas y químicas de los materiales y la capacidad de remoción de iones de uranilo (%R)

En el presente estudio, los carbones mesoporosos con el menor número de heteroátomos (O+P) representado por un valor mayor para PZC, fueron más eficientes durante la adsorción de uranilo. Según estudios, las especies químicas de uranilo a pHs entre 5 y 7 en el rango de pH de las aguas de retorno, se solvatan con grupos hidroxilo asociados a moléculas de agua a través de interacciones de ion-ion y ion-dipolo formando especies como $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ y $(UO_2)_3(OH)^{5+}$.^{5+,34} Esto significa que considerando el tamaño y la forma del ion uranilo, se favorece la acomodación física y química del catión uranilo solvatado en los poros de materiales como AC y AC-N como se puede ver en la Figura 5.

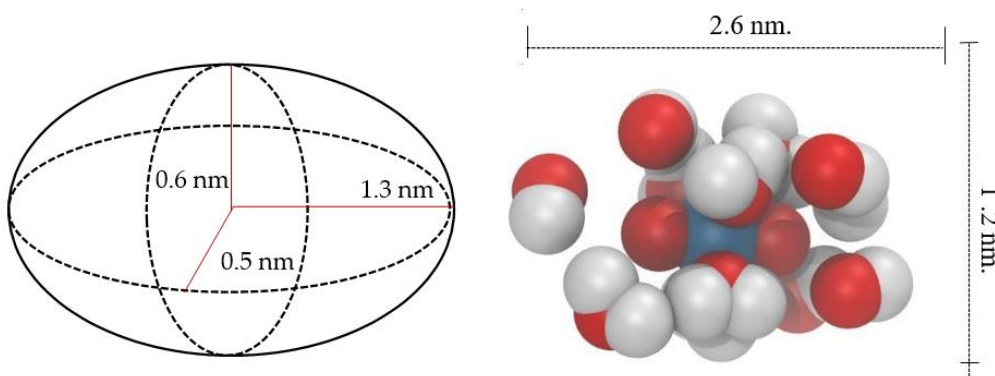


Figura 5. Forma helicoidal y tamaño medio de un ion uranilo hidratado usando simulación molecular

Se evidencia el impedimento estérico para la ubicación de iones de uranio en microporos (tamaño <2 nm) a diferencia de los mesoporos estrechos (ligeramente más altos que 2 nm), lo que explica la alta eficiencia de los materiales mesoporosos durante la remoción de iones de uranio. Por otro lado, las superficies menos negativas, con mayor valor PZC, beneficiaron la interacción uranio-material. La afinidad hacia AC y AC-N, en comparación con los otros materiales, se debe a una menor repulsión entre las zonas electronegativas tanto del ion uranio, atribuidas a la presencia de átomos de oxígeno, y la superficie de los carbones con grupos amino positivos. Materiales como AC-P y AC-NP se caracterizaron por un conteo significativo de grupos fosforilo y fosfatos ricos en heteroátomos (P + O) que establecen repulsiones con el oxígeno del grupo uranio y disminuirán la capacidad de adsorción. Los materiales más eficientes, AC y AC-N, se utilizaron para las pruebas de eficiencia de adsorción.

Efecto de la relación adsorbente/adsorbato sobre la eficiencia de adsorción de uranio. La Figura 6 muestra las isotermas experimentales para la adsorción de uranio sobre materiales AC y AC-N, junto con el modelo BET ajustado a 298 K usando diferentes proporciones de adsorbente/adsorbato. Las isotermas de adsorción para todos los escenarios tienen un comportamiento de tipo III según la clasificación IUPAC²⁶, en este tipo de isoterma el adsorbato tiene una afinidad similar por el adsorbente y por sí mismo, por lo que una vez que una molécula ha sido adsorbida, es decir, posterior a la adsorción inicial monocapa se da la adsorción en multicapas.²⁵ Es decir, la monocapa actúa como un sitio libre para que otra molécula se adsorba, y así sucesivamente; esto conduce a un recubrimiento desigual, con zonas libres, otras cubiertas con monocapa y piezas cubiertas con multicapa. Estos resultados están de acuerdo con lo informado por otros autores.^{15,35}

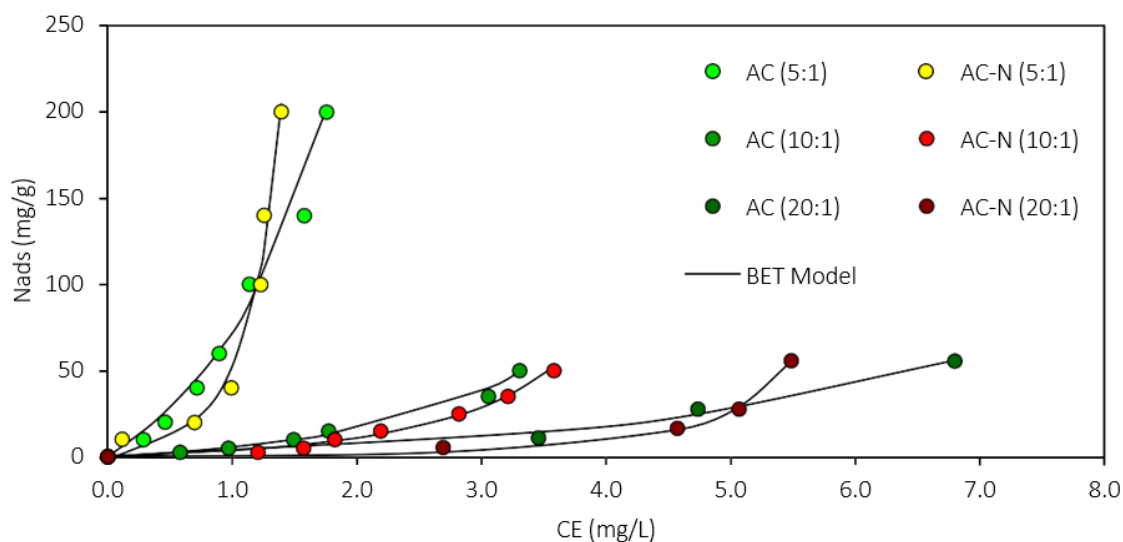


Figura 6. Isotermas de uranio a 25 °C y diferentes relaciones de adsorbente/adsorbato usando carbón activado sin funcionalización (AC) ● 5:1, ● 10:1, ● 20:1 y carbón activado funcionalizado con melamina (AC-N) ● 5:1, ● 10:1 y ● 20:1.

No hay diferencias estadísticas entre AC y AC-N durante la adsorción de uranio. Como se aprecia en la Figura 6, las isotermas mostraron una cantidad diferente de uranio adsorbido de acuerdo con la relación adsorbato/adsorbente. La isoterma de mayor cantidad adsorbida corresponde a relaciones adsorbente/adsorbato de 5:1, y la cantidad de uranio adsorbida disminuyó en el siguiente orden de relación 5:1 > 10:1 > 20:1. Estos hallazgos están respaldados por los valores de los parámetros del modelo BET enumerados en la Tabla 3, donde q_{max} disminuyó a medida que aumentó la relación. Además, los valores K_1 y K_s siguieron una tendencia similar de q_{max} , lo que indica que la afinidad disminuyó, a medida que la proporción de adsorbato/adsorbente aumentaba. Como se muestra en la Tabla 3, el modelo BET describió bien los resultados experimentales de acuerdo con los valores de R^2 . Los valores bajos de K_s relacionados con el aumento de la relación adsorbato/adsorbente también indicaron que la adsorción es menos estable y que las moléculas de uranio pueden adsorberse perpendicularmente, es decir de manera desfavorable a la superficie de los materiales.^{35,37}

Tabla 3. Parámetros estimados del modelo BET para isotermas de adsorción de uranilo sobre carbón activado sin funcionalización (AC) y carbón activado funcionalizado con átomos de Nitrógeno (AC-N) usando diferentes adsorbentes/adsorbato.

| AC | | | | | AC-N | | | | |
|------|---------------|---------------|-------------------|-------|------|---------------|---------------|-------------------|-------|
| R | K_L L/mg | K_S L/mg | q_{max} mg/g | R^2 | R | K_L L/mg | K_S L/mg | q_{max} mg/g | R^2 |
| 5:1 | 0.35 | 0.14 | 200.8 | 0.97 | 5:1 | 0.53 | 0.06 | 200.58 | 0.98 |
| 10:1 | 0.18 | 0.07 | 58.2 | 0.99 | 10:1 | 0.18 | 0.05 | 55.64 | 0.99 |
| 20:1 | 0.09 | 0.04 | 54.9 | 0.99 | 20:1 | 0.15 | 0.02 | 51.14 | 0.99 |

Los resultados pueden atribuirse no solo a la posición desfavorable del ion uranilo como lo indicó el parámetro K_s , sino a la disminución de los sitios activos disponibles para la adsorción por unidad de masa, causadas por el aumento en la dosificación del material, tipo aglomeración. Esta condición mejora la interacción partícula-partícula del material provocando una disminución de los espacios accesibles para la remoción. Resultados similares fueron publicados por García et al.³⁵, los autores evaluaron la adsorción de azo-dye Orange II sobre hierro-benceno-tricarboxilato y observaron una reducción en la cantidad adsorbida con el aumento de la cantidad de adsorbente. Además, Guzmán et al.¹⁵ también encontraron resultados similares al determinar que el aumento en la concentración de nanopartículas disminuía la cantidad adsorbida de asfaltenos sobre ellas. En ambos estudios, los resultados se atribuyen a la agregación de partículas de adsorbente como resultado de su alta dosificación y la reducción de espacios interparticulares disponibles. Es importante señalar que, dado que los iones de uranilo estuvieron a la misma concentración, q_{max} se rigió principalmente por la disponibilidad de sitios libres en los materiales.

Efecto de la salinidad sobre la eficiencia de adsorción de uranilo. Al evaluar el impacto de la salinidad en la eficiencia de adsorción usando AC y AC-N, se evidenció una eliminación del 100% a concentraciones de uranilo entre 50 y 1000 mg.L⁻¹ usando concentraciones salinas de 1%, 3% y 5% p.v⁻¹, mostrando mayor rendimiento que en ausencia de sales, donde no se alcanzaron eliminaciones totales de Uranilo para las muestras AC y AC-N. La presencia de hasta 50000 ppm sales es suficiente para promover la eliminación total de uranilo, incluso a concentraciones variables del ion -50 - 1000 mg.L⁻¹. La presencia de cationes provenientes de la salmuera (M⁺) favorecen la interacción entre la pareja adsorptiva, estableciendo una interacción anión-anión mediada por catión tal como lo han reportado otros autores.^{38,39}

Ensayos de reúso. Las pruebas de reúso fueron útiles para definir el tiempo de vida media de los materiales adsorbentes. En el presente estudio, se realizaron 30 ciclos de desorción-adsorción de uranilo sobre materiales AC y AC-N. Los sitios asequibles de los carbones se restauraron lavando con NaOH 0,1 M, seguido de agua desionizada previos al ciclo de sorción posterior. Se completaron treinta ciclos de adsorción-desorción, y se encontró que el poder de adsorción de AC y AC-N es similar durante los primeros ciclos 25 tiempo después, para AC-N, hubo una disminución en la capacidad de remoción de hasta el 15%, lo que se asocia a la degradación o pérdida del agente funcionalizante por lavado, y que es trascendental en la remoción. Mientras tanto, la capacidad de remoción de AC se mantuvo constante durante los 30 ciclos evaluados. Además, los resultados mostraron que la desorción a pH básico fue recomendable operativamente para la recuperación de AC y AC-N.

Conclusiones

Se desarrollaron nuevos adsorbentes a partir de residuos agroindustriales y de fisicoquímica dirigida para la remoción rápida y eficiente de iones de uranilo como propuesta para el tratamiento del agua en procesos de fracturamiento hidráulico.

Los resultados indicaron que los materiales con mesoporosidad estrecha y valores superlativos de PZC son determinantes a la hora de fabricar materiales a la medida de la aplicación, especialmente para la adsorción de uranilo. La fuerte afinidad se debe a una menor fuerza de repulsión entre la pareja adsorptiva y la presencia de mesoporosidad estrecha que permite el alojamiento de especies de uranilo hidratado. Por otro lado, los parámetros del modelo BET mostraron que la cantidad adsorbida de iones uranilo disminuye a medida que aumenta la relación adsorbente/adsorbato como consecuencia de la reducción de los sitios activos disponibles del material, es decir para la presente aplicación no se recomienda el uso de grandes cantidades de adsorbente, lo que se considera una ventaja operativa. Así mismo, se encontró una mayor eficiencia de remoción en presencia de sales, lo que es favorable considerando que las aguas de retorno son generalmente salmueras de diversas composiciones y concentraciones. En conclusión, se obtuvieron eliminaciones del 500 mg de iones uranilo por cada gramo de material en tan solo 4 horas, utilizando una proporción de adsorbente/adsorbato 5:1 y concentraciones salinas entre 0 y 5% p/v. La sostenibilidad de AC y AC-N se demostró al exponer la regeneración y la reutilización durante 25 ciclos de los materiales fabricados. Es importante resaltar que el agua utilizada en los procesos de fracturamiento hidráulico reporta salinidades y pH en los rangos seleccionados para la investigación actual de modo que se puede concluir que los materiales AC y AC-N tienen un tremendo potencial para la descontaminación eficiente de uranio de estos sistemas. Actualmente, no se conocen estudios que informen

sobre la eliminación de especies de uranio en aguas de retorno durante procesos de fractura, existe una investigación realizada por Dutta et al.³⁴ Sin embargo, sus ensayos se limitaron a interpretar los fenómenos de adsorción en un medio acuoso, en ese caso, se lograron eliminaciones del 93% o 186 mg/g de iones de uranio en ausencia de sales a un único pH 6,0. Por el contrario, en el presente trabajo, se alcanzaron eliminaciones del 100% o 500 mg/g de iones de uranio a pH 6,3 y rangos de salinidades entre 0 y 5%, así mismo, se planteó un enfoque molecular para entender las interacciones fluido/fluido y fluido/roca asociadas a la presente investigación

Referencias

- [1] Zendejboudi, S.; Rezaei, N.; Lohi, A. Applications of hybrid models in chemical, petroleum, and energy systems: A systematic review. *Appl. Energy* 2018, 228, 2539–2566.
- [2] WU, Q.; XU, Y.; WANG, X.; WANG, T.; ZHANG, S. Volume fracturing technology of unconventional reservoirs: Connotation, design optimization and implementation. *Pet. Explor. Dev.* 2012, 39, 377–384.
- [3] WANG, H.; MA, F.; TONG, X.; LIU, Z.; ZHANG, X.; WU, Z.; LI, D.; WANG, B.; XIE, Y.; YANG, L. Assessment of global unconventional oil and gas resources. *Pet. Explor. Dev.* 2016, 43, 925–940.
- [4] Guzmán, J.D.; Pineda, D.; Franco, C.A.; Botero, Ó.F.; Lopera, S.H.; Cortés, F.B. Effect of nanoparticle inclusion in fracturing fluids applied to tight gas-condensate reservoirs: Reduction of Methanol loading and the associated formation damage. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2017, 40, 347–355.
- [5] Guo, M.; Lu, X.; Nielsen, C.P.; McElroy, M.B.; Shi, W.; Chen, Y.; Xu, Y. Prospects for shale gas production in China: Implications for water demand. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 66, 742–750.
- [6] Åkerblom, G. V.; Wilson, C. Radon gas—A radiation hazard from radioactive bedrock and building materials. *Bull. Int. Assoc. Eng. Geol. - Bull. l'Association Int. Géologie l'Ingénieur* 1981, 23, 51–61.
- [7] Nelson, A.W.; Knight, A.W.; May, D.; Eitrheim, E.S.; Schultz, M.K. Naturally-Occurring Radioactive Materials (NORM) Associated with Unconventional Drilling for Shale Gas. In *Hydraulic Fracturing: Environmental Issues*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2015; Vol. 1216, pp. 4–89 ISBN 9780841231221.
- [8] Saleh, T.A.; Naeemullah; Tuzen, M.; Sari, A. Polyethylenimine modified activated carbon as novel magnetic adsorbent for the removal of uranium from aqueous solution. *Chem. Eng. Res. Des.* 2017, 117, 218–227.
- [9] Khalili, F.; Al-Banna, G. Adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) by insolubilized humic acid from Ajloun soil - Jordan. *J. Environ. Radioact.* 2015, 146, 16–26.
- [10] Ding, H.; Luo, X.; Zhang, X.; Yang, H. Alginate-immobilized *Aspergillus niger*: Characterization and biosorption removal of thorium ions from radioactive wastewater. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2019, 562, 186–195.
- [11] Li, S.; Wang, L.; Peng, J.; Zhai, M.; Shi, W. Efficient thorium(IV) removal by two-dimensional Ti2CTx MXene from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* 2019, 366, 192–199.
- [12] Khalili, F.I.; Salameh, N.H.; Shaybe, M.M. Sorption of Uranium(VI) and Thorium(IV) by Jordanian Bentonite. *J. Chem.* 2013, 2013, 586136.
- [13] Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; López-Ramón, M.V.; Alvarez-Merino, M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon N. Y.* 2001, 39, 1415–1420.
- [14] Eskandari, S.; Tate, G.; Leaphart, N.R.; Regalbutto, J.R. Nanoparticle Synthesis via Electrostatic Adsorption Using Incipient Wetness Impregnation. *ACS Catal.* 2018, 8, 10383–10391.
- [15] Guzmán, J.D.; Betancur, S.; Carrasco-Marín, F.; Franco, C.A.; Nassar, N.N.; Cortés, F.B. Importance of the Adsorption Method Used for Obtaining the Nanoparticle Dosage for Asphaltene-Related Treatments. *Energy & Fuels* 2016, 30, 2052–2059.
- [16] Bailón-García, E.; Carrasco-Marín, F.; Pérez-Cadenas, A.F.; Maldonado-Hódar, F.J. Development of carbon xerogels as alternative Pt-supports for the selective hydrogenation of citral. *Catal. Commun.* 2015, 58, 64–69.
- [17] Pérez-Cadenas, A.F.; Maldonado-Hódar, F.J.; Moreno-Castilla, C. On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon N. Y.* 2003, 41, 473–478.
- [18] Franco, C.A.; Nassar, N.N.; Cortés, F.B. Removal of oil from oil-in-saltwater emulsions by adsorption onto nano-alumina functionalized with petroleum vacuum residue. *J. Colloid Interface Sci.* 2014, 433, 58–67.
- [19] Emmett, P.H. *Gases in Multimolecular Layers.* 2003, 407, 309–319.
- [20] Ebadi, A.; Soltan Mohammadzadeh, J.S.; Khudiev, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 2009, 15, 65–73.
- [21] Al-Futaisi, A.; Jamrah, A.; Al-Hanai, R. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. *Desalination* 2007, 214, 327–342.
- [22] Weng, C.-H.; Pan, Y.-F. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *J. Hazard. Mater.* 2007, 144, 355–362.
- [23] Weng, C.-H.; Pan, Y.-F. Adsorption characteristics of methylene blue from aqueous solution by sludge ash. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2006, 274, 154–162.
- [24] Zapata Acosta, K.; Carrasco-Marín, F.; Cortés, F.; Franco, C.; Lopera, S.; Rojano, B. Immobilization of *P. stutzeri* on Activated Carbons for Degradation of Hydrocarbons from Oil-in-Saltwater Emulsions. *Nanomaterials* 2019, 9, 500.
- [25] Elmouwahidi, A.; Zapata-Benabithé, Z.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. Activated carbons from KOH-activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Bioresour. Technol.* 2012, 111, 185–190.
- [26] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015, 87, 1051–1069.
- [27] Zapata, K.; Carrasco-Marín, F.; Arias, J.P.; Castelo-Quibén, J.; Franco, C.A.; Rojano, B.; Cortés, F.B. Novel biomaterial design based on *Pseudomonas stutzeri*-carbon xerogel microspheres for hydrocarbon removal from oil-in-saltwater emulsions: A new proposed treatment of produced water in oilfields. *J. Water Process Eng.* 2020, 35, 101222.

- [28]. Zapata Acosta, K.; Carrasco-Marin, F.; Cortes, F.B.; Franco, C.A.; Lopera, S.H.; Rojano, B.A. Immobilization of *P. stutzeri* on Activated Carbons for Degradation of Hydrocarbons from Oil-in-Saltwater Emulsions. *Nanomater.* (Basel, Switzerland) 2019, 9.
- [29]. Trivedi, P.; Axe, L. Ni and Zn Sorption to Amorphous versus Crystalline Iron Oxides: Macroscopic Studies. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, 244, 221–229.
- [30]. Lazaro, A.; Sato, K.; Brouwers, H.J.H.; Geus, J.W. Pore structure development of silica particles below the isoelectric point. *Microporous Mesoporous Mater.* 2018, 267, 257–264.
- [31]. Tschapek, M.; Tcheichvili, L.; Wasowski, C. The point of zero charge (pzc) of kaolinite and SiO₂+Al₂O₃ mixtures. *Clay Miner.* 1974, 10, 219–229.
- [32]. Kosmulski, M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge. *J. Colloid Interface Sci.* 2002, 253, 77–87.
- [33]. Kosmulski, M.; Saneluta, C. Point of zero charge/isoelectric point of exotic oxides: Ti₂O₃. *J. Colloid Interface Sci.* 2004, 280, 544–545.
- [34]. Dutta, R.K.; Shaida, M.A.; Singla, K.; Das, D. Highly efficient adsorptive removal of uranyl ions by a novel graphene oxide reduced by adenosine 5'-monophosphate (RGO-AMP). *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 664–678.
- [35]. García, E.R.; Medina, R.L.; Lozano, M.M.; Hernández Pérez, I.; Valero, M.J.; Franco, A.M.M. Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate. *Mater.* (Basel, Switzerland) 2014, 7, 8037–8057.
- [36]. Weng, C.-H.; Pan, Y.-F. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. *J. Hazard. Mater.* 2007, 144, 355–362.
- [37]. Wang, J.; Huang, C.P.; Allen, H.E.; Cha, D.K.; Kim, D.-W. Adsorption Characteristics of Dye onto Sludge Particulates. *J. Colloid Interface Sci.* 1998, 208, 518–528.
- [38]. Biswas, B.; Sarkar, B.; Rusmin, R.; Naidu, R. Bioremediation of PAHs and VOCs: Advances in clay mineral-microbial interaction. *Environ. Int.* 2015, 85, 168–181.
- [39]. Ugochukwu, U.C.; Jones, M.D.; Head, I.M.; Manning, D.A.C.; Fialips, C.I. Biodegradation and adsorption of crude oil hydrocarbons supported on “homoionic” montmorillonite clay minerals. *Appl. Clay Sci.* 2014, 87, 81–86.