Evaluación técnica del uso de carbón activado con nanomateriales para el tratamiento de compuestos orgánicos en aguas de producción en campos petroleros colombianos

Jose David Contreras Arenas y Cristian Fernando Garnica Fuentes

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero de Petróleos

Director
Adán Yovani León Bermúdez
PhD Ingeniería Química

Codirector
Diego Fernando Pinto Hernández
Ingeniero de Petróleos
Michell Andrey Jiménez Caballero
Químico

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Bucaramanga
2021

Dedicatoria

A Dios que ha permitido que todos los pasos que doy concluyan en el mejor resultado.

A mi mami Nubia, el ser más importante y mi mayor fortaleza, aliento y sabiduría ante cualquier adversidad

A mi familia, Mario, Lyz y Mario Rafael y a Lucía, que siempre han creído y esperado mucho de mí.

A todas las personas que, con su ayuda, con su consejo o aporte personal a mi vida lograron hacer de mi la persona que hoy soy.

Jose David Contreras Arenas

Dedicatoria

A Dios todo poderoso por su amor y bendiciones recibidas en este camino, por ser mi fortaleza en los momentos que creí estar derrotado, por ser mi guía en los días buenos y malos; porque sin él nada de esto sería posible.

A mi madre, por ser mi más grande orgullo, por ser esa mujer ejemplar y trabajadora que siempre me apoyo en todas las situaciones difíciles. Gracias, mamá, por tu sacrificio incansable para poder conseguir este logro, gracias por el apoyo incondicional en todo este tiempo, sin ti nada de esto hubiese sido posible mi vieja.

A mi abuela, por ser esa segunda madre, quien me crio y llenó mi vida de muchos valores para ser una persona de bien. Gracias por tu apoyo abuelita este logro sin duda alguna no hubiese sido posible sin tu ayuda.

A toda mi familia, quienes me apoyaron y brindaron sus consejos en los momentos que más necesité.

A Marcela, por todo el apoyo que me brindó en este largo tiempo, fuiste una persona clave para alcanzar este logro. Gracias por todo lo que me enseñaste y por los buenos consejos que me ayudaron a superar momentos de crisis.

A Jose David, coautor de este proyecto, quien se convirtió en un hermano para mí, con quien compartí toda la carrera universitaria y muchos viajes. Gracias por la amistad y por los momentos de Ultimate que compartimos.

Cristian Fernando Garnica Fuentes

Agradecimientos

A Dios, por su compañía y todas las bendiciones que me dio.

A mi familia, porque siempre me apoyaron y me impulsaron a seguir adelante.

A todos mis amigos, especialmente a Duban, Juicio, Pipe y Alejo, quienes se convirtieron en mi segunda familia y con quienes compartí los mejores momentos de la universidad. Gracias por enseñarme el verdadero valor de la amistad.

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarme todos los escenarios y beneficios que permitieron formarme como persona y profesional. Para mí es un orgullo ser parte de esta universidad.

A la Escuela de Ingeniería de Petróleos y a sus profesores, que me brindaron la mejor formación académica para ser un gran profesional.

Al Doctor Adán León, quien dirigió este proyecto y siempre tuvo la mejor disposición para ayudar a culminar este trabajo.

Cristian Fernando Garnica Fuentes

Tabla de Contenido

Pág.

Introducción 14

1. Marco teórico 17

1.1. Adsorción 17

1.2. Isotermas de adsorción 18

1.2.1. Isoterma de Langmuir 18

1.2.2. Isoterma de Freundlich 19

1.2.3. Isoterma de Temkin 20

1.3. Carbón activado 22

1.4. Métodos de activación del carbón 22

1.4.1. Activación física 23

1.4.2. Activación química 23

1.5. Nanopartículas 24

2. Objetivos 26

2.1. Objetivo General 26

2.2. Objetivos Específicos 26

3. Marco de referencia 27

3.1. Disposición final del agua de producción generada en la industria de los hidrocarburos 27

3.1.1. Contaminantes presentes en las aguas de producción de hidrocarburos 28

3.1.2. Métodos de tratamiento de aguas de producción 30

3.2. Uso del carbón activado como método de tratamiento de aguas de producción 31

3.2.1. Carbones activados generados a partir de diferentes fuentes de biomasa 31

3.2.2. Carbones activados generados empleando distintos métodos de activación 33

3.3. Nanopartículas como medio adsorbente para la remoción de COPs 35

3.4. Metodología para la impregnación de nanopartículas en el carbón activado 37

4. Metodología y diseño experimental 39

4.1. Materiales y equipos 39

4.2. Metodología 40

4.3. Preparación de la biomasa 42

4.4. Activación del carbón 42

4.5. Impregnación con nanopartículas de SiO_2 44

4.6. Caracterización de los carbones activados 46

4.6.1. Identificación de grupos funcionales de los carbones obtenidos 46

4.6.2. Análisis de área superficial específica (BET) 46

4.7. Pruebas de adsorción 49

4.7.1. Evaluación de la capacidad de adsorción mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) 49

5. Análisis de resultados 52

5.1. Caracterización de los carbones activados impregnados con nanopartículas de óxido de silicio por espectroscopia FTIR 52

5.2. Determinación de características físicas mediante prueba de área superficial BET .. 53

5.3. Construcción de las curvas de calibración 55

5.4. Adsorción de fenol en carbón activado impregnado con nanopartículas 57

5.5. Adsorción de alcohol 3,4-dimetoxibencílico en carbón activado impregnado con nanopartículas 61

6. Conclusiones 67

7. Recomendaciones 70

Referencias bibliográficas 71

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. Clasificación textural del diámetro de poro según IUPAC..... 22

Tabla 2. Características principales de nanomateriales 25

Tabla 3. Materiales, reactivos y equipos utilizados en la investigación. 39

Tabla 4. Preparación de la suspensión de SiO_2..... 44

Tabla 5. Preparación de la suspensión de SiO_2/carbón activado 44

Tabla 6. Números de onda de grupos funcionales por espectroscopia FTIR..... 53

Tabla 7. Caracterización BET de los carbones activos..... 53

Tabla 8. Coeficiente de correlación R^2 presentados por los tres modelos matemáticos empleados. 59

Tabla 9. Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin en la adsorción de fenol. 61

Tabla 10. Coeficiente de correlación R^2 presentados por los tres modelos matemáticos empleados. 63

Tabla 11. Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin en la adsorción de alcohol 3,4-dimetoxibencílico..... 64

Lista de Figuras

Pág.

Figura 1. Micrografía SEM de carbón activado impregnado con nanopartículas de sílice. 17

Figura 2. Isoterma de Langmuir..... 19

Figura 3. Isoterma de Freundlich..... 20

Figura 4. Isoterma de Temkin..... 21

Figura 5. Disposición de agua producida en la industria del petróleo colombiano. 28

Figura 6. Isotermas de adsorción para el HAC y CAC..... 32

Figura 7. Isotermas de adsorción de naftaleno por diferentes carbones activados. 34

Figura 8. Comparativa de áreas superficiales reportadas en la literatura. 37

Figura 10. Diagrama de flujo experimental. 41

Figura 11. Proceso de activación del carbón 43

Figura 12. Procedimiento para impregnación de SiO_2 en carbón activado 45

Figura 13. Isoterma de adsorción en monocapa Tipo I..... 47

Figura 14. Isoterma de adsorción multicapa Tipo II..... 48

Figura 15. Isoterma de adsorción multicapa Tipo III. 48

Figura 16. Isotermas de adsorción multicapa: (a) Tipo IV y (b) Tipo V. 49

Figura 17. Procedimiento para reciclo de carbones activados para adsorción de COPs 51

Figura 18. Espectros FTIR de los carbones activados impregnados con SiO_2-NPs. 52

Figura 19. Curvas de adsorción obtenidas a partir del carbón blanco (a) y los impregnados con 1800 ppm (b), 3600 ppm (c) y 5400 ppm (d) 55

Figura 20. Espectros UV-Vis para la obtención de las curvas de calibración de los compuestos (a) Fenol y (b) Alcohol 3,4-dimetoxibencílico. 56

Figura 21. Curvas de concentración en función de la absorbancia para (a) Fenol y (b) Alcohol 3,4-dimetoxibencílico. 57

Figura 22. Isotermas de adsorción del fenol utilizando carbón activado impregnado con SiO_2-NPs como adsorbente. 58

Figura 23. Isotermas de adsorción del fenol según el modelo matemático de Freundlich para (a) C.blanco, (b) C.A, (c) C.B y (d) C.C. 59

Figura 24. Isotermas de adsorción del alcohol 3,4-dimetoxibencílico utilizando como adsorbente carbón activado impregnado con SiO_2-NPs. 62

Figura 25. Isotermas de adsorción del alcohol 3,4-dimetoxibencílico según el modelo matemático de Freundlich para (a) C.blanco, (b) C.A, (c) C.B y (d) C.C. 63

Figura 26. Porcentajes de remoción obtenidos en prueba inicial comparado reciclo (a) Fenol y (b) Veratril alcohol 66

Glosario

Biomasa: Materia orgánica biodegradable de productos, desechos y residuos de la agricultura que tienen como finalidad generar energía.

Hidrocarburo: Grupo de compuestos orgánicos que contienen principalmente carbono e hidrogeno; pueden encontrarse en forma líquida en estado natural (petróleo), liquida por condensación (condensados y líquidos del gas natural) y gaseosos (gas natural).

Macroporo: Poro generado en la superficie interna del carbón que excede un tamaño mayor a 50 nm.

Mesoporo: Poro cuyo tamaño se encuentra entre 2 y 50 nm.

Microporo: Poro generado en la superficie interna del carbón cuando es sometido a un proceso de activación, cuyo tamaño no exceden los 2 nm.

Pirolisis: Degradación térmica de la biomasa en ausencia de un agente oxidante.

Precursor: Sustancia necesaria o indispensable para producir una nueva a través de diferentes procesos o tratamientos.

Surfactante: Compuesto orgánico anfifílico, compuesto por una cabeza hidrófila y una cola hidrófoba, que reduce la tensión superficial del agua permitiendo que esta se pueda humedecer en distintas superficies.

Yacimiento: Zona geográfica donde se encuentra de forma natural grandes cantidades de minerales, petróleo o gas natural; teniendo un gran potencial para su explotación comercial.

Resumen

Título: Evaluación técnica del uso de carbón activado con nanomateriales para el tratamiento de compuestos orgánicos en aguas de producción en campos petroleros colombianos*

Autor: Jose David Contreras Arenas, Cristian Fernando Garnica Fuentes**

Palabras clave: Adsorción, carbón activado, nanopartículas, compuestos orgánicos.

Descripción:

La caracterización de las aguas de descarga y los estudios realizados en los ecosistemas adyacentes a las áreas de producción muestran que los hidrocarburos aromáticos persisten dentro de los efluentes de las instalaciones de explotación de crudo ya que no son removidos eficientemente con la aplicación de tratamientos convencionales tales como oxidación fotocatalítica, adsorción con zeolita o polímeros, extracción con solvente y en los últimos años la adsorción con carbones activados. En esta investigación se sintetizaron carbones activados a partir de cáscara de cacao y se modificaron tras su activación con diferentes cantidades de nanopartículas de SiO_2, mediante el método de coprecipitación. Posteriormente, se cuantificó la capacidad de adsorción del fenol y alcohol 3,4-dimetoxibencílico como especies representativas de compuestos orgánicos persistentes (COPs). Se llevó a cabo un proceso de activación química bajo condiciones experimentales de temperatura (480 °C), tiempo de activación (30 min) y relación de impregnación de 1,5 de H_3PO_4. Los carbones activados se caracterizaron mediante espectroscopia FTIR, lo que permitió evidenciar la presencia de grupos funcionales asociados a sustancias como fenoles, ácidos carboxílicos, anillos aromáticos y óxido de silicio en su superficie. El estudio de adsorción de los compuestos orgánicos se realizó empleando espectroscopia UV-Vis, con cuya información se determinaron las isotermas de adsorción las cuales se ajustaron con un alto grado de exactitud a los modelos de Langmuir, Freundlich y Temkin obteniendo coeficientes de correlación de 0,9835, 0,9885 y 0,987, a su vez, porcentajes de remoción de 97,9% y 97,8% para fenol y alcohol 3,4-dimetoxibencílico, respectivamente. La innovación tecnológica de esta investigación demuestra que los carbones activados con nanopartículas de SiO_2 a partir de biomasa son eficientes para la remoción de contaminantes de las aguas generadas por la producción de petróleo, y que su implementación es factible con alto potencial de escalamiento.

---

* Trabajo de grado.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adán Yovani León Bermúdez, PhD. en Ingeniería Química. Codirectores: Diego Fernando Pinto Hernández, Ingeniero de Petróleos; Michell Andrey Jiménez Caballero, Químico.

Abstract

Title: Technical evaluation of used activated carbon with nanomaterials for the treatment of organic compounds in production waters in colombian oil fields [*]

Author: Jose David Contreras Arenas, Cristian Fernando Garnica Fuentes[**]

Keywords: Adsorption, activated carbon, nanoparticles, organic compounds.

Description:

Characterization of wastewater and studies performed in the ecosystems adjacent to the production areas have shown that aromatic hydrocarbons persist in the effluents of crude oil exploitation facilities because these are not removed efficiently with the application of conventional treatments such as photocatalytic oxidation, adsorption with zeolite or polymers, solvent extraction, and recently, adsorption with activated carbons. In this research, activated carbons were synthesized from cocoa shells and modified after activation with different amounts of SiO_2 nanoparticles using coprecipitation method. Subsequently, the adsorption capacity of phenol and 3,4-dimethoxybenzyl alcohol as representative species of persistent organic pollutants (POPs) was quantified. A chemical activation process was carried out under experimental conditions of temperature (480 °C), activation time (30 min) and impregnation ratio of 1.5 of H_3PO_4. The activated carbons were characterized by FTIR spectroscopy, which evidenced the presence of functional groups associated with substances such as phenols, carboxylic acids, aromatic rings, and silicon oxide on their surface. The adsorption study of the organic compounds was carried out using UV-Vis spectroscopy, with whose results the adsorption isotherms were determined, which were adjusted with a high degree of accuracy to the Langmuir, Freundlich and Temkin models, obtaining correlation coefficients of 0.9835, 0.9885 and 0.987, as well as removal percentages of 97.9% and 97.8% for phenol and 3,4-dimethoxybenzyl alcohol, respectively. The technological innovation of this research demonstrates that activated carbons with SiO_2 nanoparticles from biomass are efficient for the removal of pollutants from water generated by oil production, and that their implementation is feasible with high potential for scaling up.

---

[*] Bachelor Thesis.

[**] Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Adán Yovani León Bermúdez, PhD. en Ingeniería Química. Codirectores: Diego Fernando Pinto Hernández, Ingeniero de Petróleos; Michell Andrey Jiménez Caballero, Químico.

Introducción

Los compuestos orgánicos persistentes COPs, según Jones y Voogt (1999), son un grupo de familias o series de químicos potencialmente contaminantes, debido a que tienen una vida media prolongada y se almacenan en los sedimentos, suelo, biota y aire, estos mismos tienen dos características: la primera que son hidrofóbicos , por la presencia de cadenas alifáticas que no generan interacciones con el agua conllevando a su repulsión y la segunda que son lipofílicos, es decir, son altamente atraídos por aceites o grasas. Dentro de este grupo de familias o compuestos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y los fenoles, los cuales se asocian al agua de producción generada por la industria de los hidrocarburos.

El proceso de tratamiento de las aguas de producción inicia con la fase primaria en la que se utilizan separadores API para remover la capa mayor de hidrocarburos presentes. La etapa secundaria incluye procesos de flotación de gas, donde se emplean equipos que permiten la entrada de un gas determinado al fluido a tratar, cuyas burbujas se adhieren y flotan con el crudo que desea removerse. En cuanto a la etapa terciaria se destacan las tecnologías de oxidación avanzada y membranas. Sin embargo, este tipo de procedimientos pueden tener una alta relación costo/beneficio y no se logra dar cumplimiento a los máximos límites permitidos de contaminantes presentes en las aguas a disponer. Por esta razón, es necesario aplicar una tecnología que permita disminuir la concentración de contaminantes en las aguas de producción a disponer, tal como la adsorción con carbón activado, la cual brinda una buena eficiencia de remoción y una baja relación costo/beneficio (Villegas et al., 2017). El carbón activado como agente adsorbente, garantiza la remoción de olor, color, sabor, compuestos orgánicos, metales pesados y eliminación de cloro libre en el tratamiento de aguas (Sevilla, 2011). En esta investigación el carbón activado será obtenido a partir de biomasa residual de cacao empleando un proceso químico que le otorga una estructura

de poro interna bien construida, una superficie macroporosa (>50 nm), mesoporosa (2-50 nm) o microporosa (<2 nm) bien organizada y una amplia gama de grupos funcionales químicos (ésteres, ácidos carboxílicos y fenólicos). Se utilizará este precursor debido a que las propiedades de área superficial obtenidas en el carbón comercial (Ortega et al., 2017) son inferiores a las obtenidas en estudios en los que se obtiene carbón activado a partir de biomasa (Reyes ,2018; Rincón, 2020), esto además de la utilización de un recurso que en la mayoría de los casos son denominados desechos de la cadena productiva. Con la intención de innovar y prestar a la industria de los hidrocarburos un mejor resultado en el tratamiento de aguas de producción, el uso de nanopartículas de óxido de silicio (SiO_2) impregnadas en su superficie, mejora las propiedades adsortivas del carbón activado, aprovechando que estas poseen una gran área superficial debido a su tamaño nanométrico y presentan selectividad hacia determinados compuestos, además, al ser un material abundante y fácil de obtener, presenta mayor disponibilidad y bajo costo (Ahmaruzzaman, M., 2008).

Con base en lo anterior el presente trabajo de investigación se propuso a partir de la pregunta: *¿Cuánto mejora la adsorción de contaminantes orgánicos presentes en las aguas de producción la impregnación de nanopartículas de óxido de sílice hidrofóbicas en la superficie de carbón activado obtenido a partir de biomasa de cáscara de cacao?* Para su desarrollo se propuso como objetivo central del trabajo evaluar la efectividad del uso de carbón activado con nanopartículas de SiO_2 para el tratamiento de compuestos orgánicos aromáticos tales como fenoles y alcoholes bencílicos presentes en aguas de producción.

Para llevar a cabo la investigación, el trabajo se ha estructurado en 6 capítulos. En el capítulo I *"Marco teórico"* se efectúan algunas precisiones teórico-conceptuales tanto del proceso de adsorción y los modelos matemáticos establecidos para su descripción como de las materias

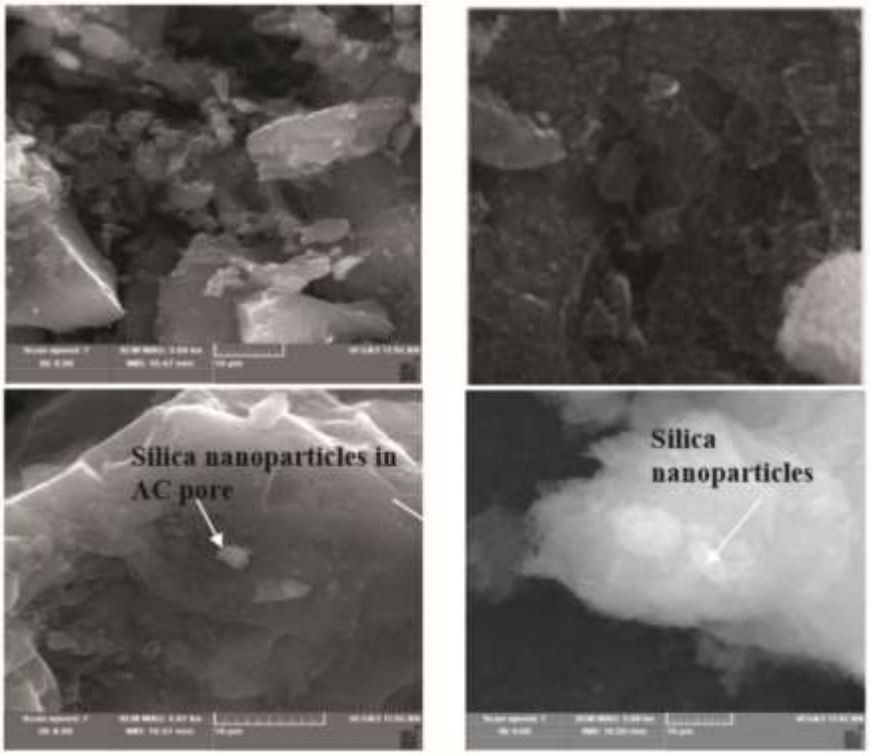
primas utilizadas para dicho para la remoción. En el capítulo II *“Objetivos”* se exponen los objetivos y metas propuestas para la realización del trabajo de investigación. En el capítulo III *“Marco de Referencia”* se describen las investigaciones y los aportes encontrados por los autores, los cuales soportan el desarrollo de este trabajo. En el capítulo IV *“Metodología y diseño experimental”* se hace una descripción de todo el proceso metodológico realizado en la experimentación, desde los reactivos utilizados hasta la caracterización y evaluación de los carbones activados impregnados con SiO_2. En el capítulo V *“Resultados y análisis”* se realiza la presentación detallada de los resultados y se estudia cada uno de ellos, teniendo en cuenta conceptos y referencias bibliográficas. Finalmente, en el capítulo VI *“Conclusiones”* se presentan las conclusiones del trabajo de investigación.

1. Marco teórico

1.1. Adsorción

La adsorción es un proceso fisicoquímico en el cual los átomos de la superficie de un sólido atraen y retienen moléculas con características específicas, que pueden ser utilizados para separar componentes de una mezcla. Durante el proceso de adsorción de un gas o de un soluto, la sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material donde se retienen las sustancias, se denomina adsorbente (véase **Figura 1**).

Figura 1. Micrografía SEM de carbón activado impregnado con nanopartículas de sílice.



Nota. Adaptado de Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). *Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. Energy Procedia, 50, 113–120.* doi:10.1016/j.egypro.2014.06.014

Se pueden identificar dos tipos básicos de adsorción, la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. La diferencia entre ambos procesos está en la interacción que ocurre entre el adsorbente y el adsorbato, en el caso de, la adsorción física, las fuerzas de atracción que predominan son conocidas como fuerzas de Van Der Waals, mientras que, en la adsorción química, las fuerzas de atracción semejan enlaces químicos lo que hace que el proceso sea más selectivo, es decir, depende marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas (Turbert y Talanquer, 1997).

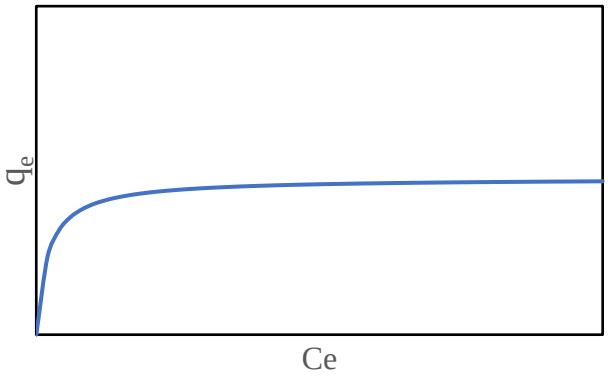
1.2. Isotermas de adsorción

Cuando un adsorbente está en contacto con un fluido circundante que contiene especies de cierta composición, ocurre el proceso de adsorción que, después de un determinado tiempo de contacto alcanza el equilibrio entre el adsorbente y el fluido circundante. Las isotermas de adsorción representan la cantidad de material unido a la superficie (adsorbato) como una función de las propiedades del material adsorbente a una temperatura dada (Awoyemi, 2011).

1.2.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se basa en un modelo teórico, que no tiene en cuenta las interacciones entre las moléculas adsorbidas y supone una adsorción en monocapa sobre una superficie adsorbente homogénea que contiene unos sitios finitos de adsorción, al aumentar la concentración del adsorbato la tendencia de la curva se vuelve una constante como se aprecia en la **Figura 2**.

Figura 2. Isoterma de Langmuir



Esta tendencia del modelo a ser constante permite plantear una capacidad máxima de adsorción a partir de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales. Para facilitar los cálculos con esta isoterma, se utiliza la linealización mostrada en la **Ecuación 1**.

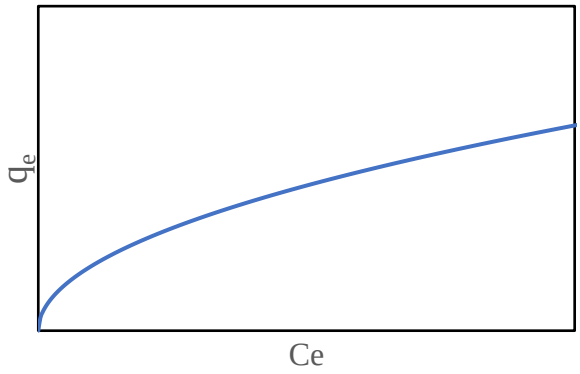
$$\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{q_e}} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{k_l} \times q_m\right) \times \frac{1}{C_e} \qquad \textbf{(1)}$$

Donde q_e es la concentración de equilibrio en (mg de adsorbato / g de adsorbente), q_m es una constante que representa la capacidad de adsorción en (mg/g), k_l es una constante que representa la energía de adsorción y C_e es la concentración de la fase en equilibrio en (mg/L).

1.2.2. Isoterma de Freundlich

Es un modelo que describe sistemas heterogéneos, con una distribución no uniforme de adsorción, es decir, no todos los sitios de adsorción disponibles son energéticamente idénticos. Esta isoterma sigue el comportamiento mostrado en la **Figura 3.**

Figura 3. Isoterma de Freundlich



A pesar de tener en cuenta las energías en la superficie del adsorbente, esta isoterma no tiene en cuenta las interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. El modelo linealizado está representado por la **Ecuación 2**.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad \textbf{(2)}$$

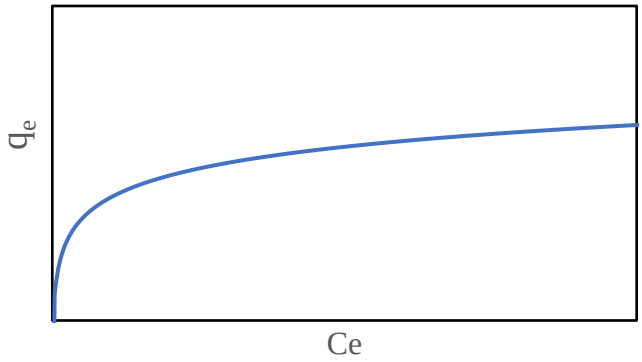
Donde q_e es la concentración de equilibrio en (mg de adsorbato / g de adsorbente), K_f es la constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción, *1/n* es la intensidad de adsorción y C_e es la concentración de la fase de solución de equilibrio en (mg/L).

1.2.3. Isoterma de Temkin

Este modelo supone que el calor de adsorción disminuye linealmente a medida que se va generando la monocapa debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta cierta energía de enlace

máxima. Esta isoterma sigue el comportamiento mostrado en la **Figura 4**. El modelo linealizado de Temkin está representado por la **Ecuación 3**.

Figura 4. Isoterma de Temkin



$$\boldsymbol{q_e} = C_1 \times lnC_2 \; + \; C_1 \times lnC_e \qquad \textbf{(3)}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en el equilibrio en (mg de adsorbato / g de adsorbente), C_e es la concentración del adsorbato en el equilibrio, C_1 es la constante de equilibrio de unión correspondiente a la máxima energía de enlace y C_2 es la constante relacionada con el calor de adsorción.

Las isotermas presentadas han sido utilizadas a través del tiempo para describir el comportamiento de adsorción, ya que estas a pesar de ser empíricas se ajustan correctamente a los resultados obtenidos en pruebas experimentales. En la adsorción utilizando carbones activados, debido a que se trata de un proceso físico y la superficie de este material contiene diferentes sitios

activos que varían la energía disponible para la interacción adsorbente – adsorbato se plantea el modelo de Freundlich como el indicado para describir este tipo de adsorción (Abassaud *et al.*, 2016; Abdelbassit *et al.*, 2016; Jain *et al.*, 2018; Rivas *et al.*, 2014).

1.3. Carbón activado

El carbón activado es un término que hace referencia a una gama de productos derivados de materiales carbonosos que tienen una alta área superficial en el intervalo de 500 a 1500 m^2/g, y son preparados, mediante un proceso físico o químico con la finalidad de obtener adecuadas propiedades texturales como son área superficial, volumen poroso y diámetro de poro, entre otros. En la **Tabla 1** se representa la clasificación de los carbones activados de acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Adicionalmente, estos materiales son aplicados como adsorbentes de compuestos muy diversos que se encuentran en fase gaseosa o diluidos (Marsh y Reinoso, 2006).

Tabla 1. Clasificación textural del diámetro de poro según IUPAC

Clasificación de superficie	Diámetro de poro
Macroporosa	> 50 nm
Mesoporosa	2 – 50 nm
Microporosa	< 2 nm

1.4. Métodos de activación del carbón

El carbón activado puede generarse a partir de cualquier material carbonoso o carbón mineral no grafitico, cuya característica final dependerá del material precursor elegido. La activación del carbón consiste en el desarrollo de la estructura porosa mediante métodos físicos o

químicos; dependiendo del método elegido se generan microporos, mesoporos o macroporos provocando un aumento del área superficial interna del carbón.

1.4.1. Activación física

El proceso de activación física inicia con una carbonización del material generando una deshidratación y desvolatilización de forma controlada, donde los elementos no carbonosos, como el hidrógeno y oxígeno, son eliminados por la pirólisis ocurrida durante el proceso y los átomos de carbono se organizan en estructuras microcristalinas dando una estructura porosa inicial.

Los carbones generados, producto de la carbonización, tienen una baja capacidad para adsorber, por lo que se hace necesario someter el carbón a una segunda etapa, la de activación, con el fin de aumentar la cantidad de poros. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 800 y 1.100 °C en presencia de un oxidante que actúa como agente activante que puede ser CO_2 o vapor de agua, donde la oxidación del carbón y la gasificación no uniforme de los microcristales conduce a la formación de nuevos poros en la estructura interna, logrando así un carbón activado con un valor elevado de área superficial.

1.4.2. Activación química

A diferencia del proceso de activación física, la activación química ocurre en una sola etapa, donde en una atmósfera inerte se mezclan el agente activante (deshidratante) y la materia prima (carbón), formando una pasta que luego es secada y carbonizada en un horno a condiciones de temperatura en el intervalo de 200 a 650°C mediante un proceso de deshidratación, dando como resultado final una nueva estructura porosa y un gran valor de área superficial. Algunos agentes

activantes usualmente empleados son el ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de cinc ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), entre otros. (Fombuena y Valentín, 2010).

1.5. Nanopartículas

Las nanopartículas son una clase de materiales en donde por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm. Estos representan una transición entre modelos y átomos, y un material con dimensiones de sólido volumétrico (Wing, 2006), además, pueden ser sintetizadas a partir de diferentes materiales, incluyendo metales. Para observarlas, se requieren microscopios de alta resolución, como son el electrónico de barrido (SEM) o el electrónico de transmisión (TEM).

Los nanomateriales se pueden clasificar según su procedencia química y el tamaño de partícula tal como se observa en la **Tabla 2**. Los basados en carbono con forma elipsoidal o esférica se conocen como fullerenos, mientras que los cilíndricos reciben el nombre de nanotubos. Los basados en metales incluyen los puntos cuánticos, nanopartículas de oro y plata y óxidos metálicos como el dióxido de titanio. Los dendrímeros son polímeros de tamaño nanométrico construidos a partir de unidades ramificadas, superficie con numerosos extremos de cadena y cavidades interiores en las que se pueden introducir otras moléculas como fármacos. El control adecuado de las propiedades de las estructuras a escala nanométrica puede conducir a nuevas ciencias, así como a nuevos dispositivos y tecnologías (Rao *et al.* 2005).

Tabla 2. Características principales de nanomateriales

Tipo de nanopartícula	Clasificación	
	Naturaleza química	**Tamaño (nm)**
Oro	Inorgánica	5 – 110
Plata	Inorgánica	5 – 200
Aluminio	Inorgánica	0.118
Óxido de silicio	Inorgánica	4 – 100
Nanotubos de carbono	Orgánica	1.0 – 10
Grafeno	Orgánica	0.1
Fullereno	Orgánica	0.88 – 1.10
Puntos cuánticos	Inorgánica	1 – 50
Óxido de titanio	Inorgánico	< 100
Dendrímero	Orgánica	50

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar técnicamente el uso de carbón activado con nanomateriales para el tratamiento de compuestos orgánicos en aguas de producción en campos petroleros.

2.2. Objetivos Específicos

- Identificar los principales compuestos orgánicos persistentes que se encuentran presentes en las aguas de producción en campos petroleros mediante revisión bibliográfica.
- Sintetizar el carbón activado con nanopartículas de óxidos de silicio a partir de biomasa de cacao para la remoción de los principales COPs identificados.
- Caracterizar los carbones activados mediante pruebas analíticas contempladas como espectroscopia de infrarrojo y UV-Vis, pruebas de área superficial (BET), entre otras.
- Evaluar el comportamiento de adsorción de los COPs en los carbones sintetizados empleando salmueras sintéticas en pruebas experimentales.

3. Marco de referencia

3.1. Disposición final del agua de producción generada en la industria de los hidrocarburos

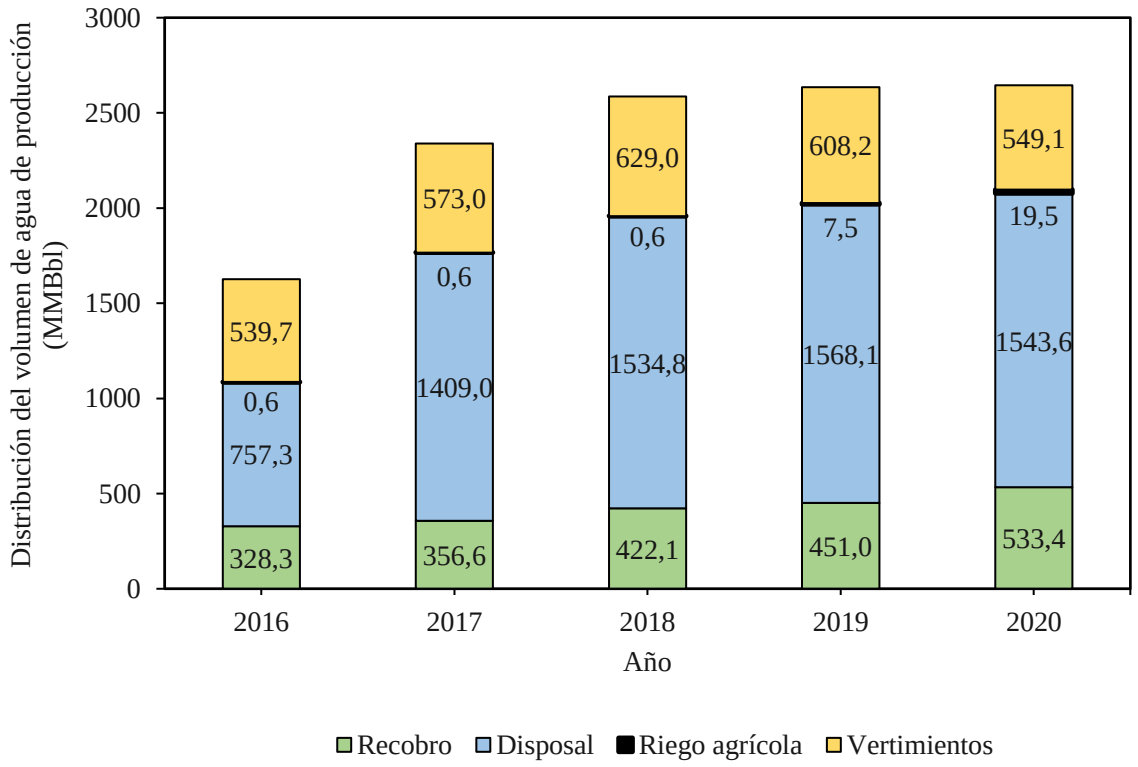
En la explotación de hidrocarburos, el agua de producción se obtiene junto con el petróleo y/o gas desde una formación de interés (agua connata), un acuífero activo (agua intrusiva) o un proyecto de inyección de agua. En la medida en que los pozos son explotados, se incrementa la relación agua/aceite (WOR) haciendo que los pozos alcancen un alto corte de agua y un mayor volumen de agua de producción en superficie, lo que, causa un problema económico para el proyecto por su alto costo de tratamiento. La calidad del agua depende de la región, geología de la formación, método de producción, inyección de aditivos y demás fluidos implicados en el proceso de recuperación y, a su vez, se ve afectada por la presencia de sólidos suspendidos y sedimentos, cationes, fenoles, hidrocarburos y grasas disueltas, entre otros (Mancilla y Mesa, 2012).

En Colombia, el agua de producción obtenida en la extracción de hidrocarburos, posterior a la realización del respectivo tratamiento, se destina a diferentes disposiciones: reinyección como método de recobro, disposición subterránea, vertimientos, evaporación, agricultura y asignación a terceros (Morales y Revelo, 2016). Así mismo, Colombia cuenta con una alta relación agua/petróleo (WOR), es decir, por cada barril de petróleo producido se obtienen 13 barriles de agua en promedio, lo que genera problemas para las empresas operadoras por las grandes cantidades de agua que puedan llegar a tener en superficie. En el año 2020, 2.717 millones de barriles (MMBbl) de agua fueron asociados a la producción de hidrocarburos en Colombia, siendo la mayor cantidad destinada a disposición subterránea (disposal) y vertimientos superficiales (véase **Figura 5**) (Ecopetrol, 2020). El volumen de las aguas de producción que fueron vertidas

en 2020 (549,1 MMBbl) y dado que dicho volumen ha tenido valores similares en los últimos años conlleva a estudiar la calidad de esta para garantizar que es una práctica segura.

Figura 5. Disposición de agua producida en la industria del petróleo colombiano.

Ecopetrol (2020)



Nota: Adaptado de Ecopetrol. "*indicadores de gestión de agua según el estándar GRI 303*". Gestión integral del agua URL: https://www.ecopetrol.com.co

3.1.1. Contaminantes presentes en las aguas de producción de hidrocarburos

El agua producida asociada a la explotación de petróleo contiene una serie de sustancias contaminantes que dependen de la calidad del hidrocarburo, la región donde se realice el proyecto, el tipo de formación, entre otros factores que afectan significativamente la concentración de

contaminantes presentes en el agua producida (Aljuboury *et al*. 2017). Existen diferentes contaminantes asociados al agua de producción como el contenido de sólidos totales; las grasas y aceites; gases como oxígeno, cloro y ácido sulfhídrico; aniones como sulfatos, carbonatos y bicarbonatos; cationes como estroncio, bario, cadmio, cromo, plomo, mercurio, magnesio, sodio, hierro, microorganismos y bacterias que se encuentran ligados al agua de producción, que tienen un impacto medio ambiental y son nocivos para la salud humana, ya que de acuerdo con la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR), se ha reportado que la exposición prolongada a contaminantes genera daño grave en la piel, enfermedades cardiovasculares, irritación en las vías respiratorias y temblores musculares (ASTDR, 2016). Dentro de las grasas y aceites dispersos se encuentran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) como el benceno, tolueno, xileno, naftalenos, fenantrenos y dibenzotiofenos a los cuales se les debe brindar importante atención en el proceso de remoción debido a impactos medioambientales como degradación del agua, aire agua y el suelo que son los ecosistemas de especies nativas de flora y fauna (Mesa *et al.* 2018).

Uno de los compuestos más estudiados en las aguas de producción es el fenol, este consta de un anillo de benceno aromático básico y uno o más grupos hidroxilo. Los compuestos de fenol más complejos se obtienen reemplazando uno o más átomos de hidrógeno (H) unidos al anillo de benceno con varios átomos o moléculas tales como cresol, silenol y clorofenol, estos compuestos se conservan dentro de los ecosistemas y pueden causar los daños a la salud descritos anteriormente (Priatna *et al.*, 1998). Un estudio realizado a las aguas circundantes a las explotaciones de hidrocarburos hechas en el mar del norte determinó que las concentraciones de fenoles oscilaban entre 0,6 y 10 mg/L (Meier *et al.*, 2003), lo que representa una alta presencia de este compuesto,

ya que estudios realizados en aguas de zonas costeras sin presencia de la industria de los hidrocarburos arrojó concentraciones de fenol entre 2,5 y 370 ng/L (Boyd, 1994)

3.1.2. Métodos de tratamiento de aguas de producción

En la industria de los hidrocarburos se implementan métodos convencionales para remover los contaminantes del agua tales como grasas y aceites, cationes, solidos en suspensión, entre otros. Se lleva a cabo una fase primaria para remover aceite libre y sólidos gruesos utilizando la diferencia de densidad como mecanismo de separación en la que se manejan tanques de sedimentación, tanques desnatadores, separadores API (American Petroleum Institute) y placas coalescedoras; la fase secundaria reduce la concentración de aceite disperso y sólidos finos utilizando la flotación como principio mediante tecnologías de flotación por gas disuelto (DGF), flotación por gas inducido (IGF), hidrociclones y centrifugas; finalmente la fase terciaria en la que se remueven contaminantes dispersos mediante la filtración, utiliza medios filtrantes como arena, grava, antracita, cascara de nuez entre otros (Stewart y Arnold, 2009). A pesar de aplicarse los anteriores tratamientos, ninguno de estos garantiza la remoción de fenoles e hidrocarburos aromáticos policíclicos que se encuentran solubilizados en concentraciones de 0,04 a 200 mg/L en las aguas de producción (Priatna *et al.*, 1998).

Además de los métodos convencionales existen otros métodos para la remoción de compuestos orgánicos presentes en aguas de producción. Estos métodos son: el uso del carbón activado (50 – 95% de remoción), zeolita (70 – 80% de remoción), el uso de tratamientos químicos como la oxidación química (70% de remoción), procesos electroquímicos, procesos Fenton, tratamiento con ozono y fotocatalíticos (80% de remoción) que permiten obtener una mejor calidad

de agua al momento de su disposición final (Fakhru’l-Razi *et al*. 2009). La decisión de aplicar uno u otro método se encuentra ligado con la eficiencia del resultado arrojado, la logística del lugar a explotar, así como la relación costo beneficio.

3.2. Uso del carbón activado como método de tratamiento de aguas de producción

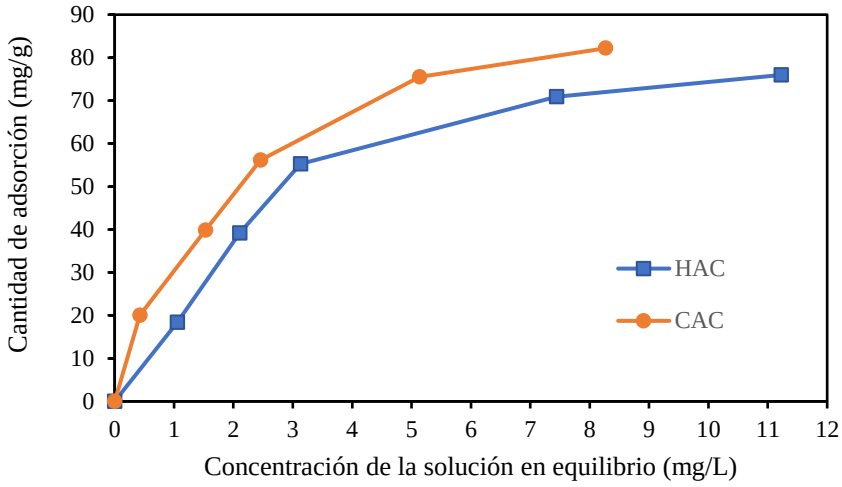
Debido a las altas cantidades de agua producida en los campos petroleros y el alto costo de tratamiento para cumplir con la normatividad, se ha despertado interés en estudios para eliminar los COPs presentes por técnicas de adsorción, utilizando carbón activado como agente adsorbente. Walters *et al.* (1984) evaluaron la capacidad del carbón activado comercial para remover hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en un periodo de tiempo de 1 – 2,5 días para garantizar el equilibrio de adsorcióna condiciones de 25 °C y presión atmosférica, presentando capacidades de adsorción desde 580 mg/g para naftaleno y 14,7 mg/g para benzantraceno. Ahmaruzzaman (2008) realizó su estudio sobre la adsorción de compuestos fenólicos en absorbentes de bajo costo utilizando el carbón activado comercial como agente adsorbente, encontrando una capacidad de adsorción de 502 mg/g, dónde alrededor del 60% al 80% de la adsorción final ocurría dentro de la primera hora de contacto.

3.2.1. Carbones activados generados a partir de diferentes fuentes de biomasa

La creciente demanda del uso del carbón activado para dar solución a muchos problemas del medio ambiente ha conducido a estudiar el uso de diversos residuos agroindustriales como precursores para su producción, dando aprovechamiento a esta materia prima. Reyes (2018), en su estudio doctoral determinó las condiciones óptimas para producir carbón activado utilizando cascarilla de café (HCA) y cascarilla de cacao (CAC) como precursores para la remoción de níquel

(Ni) de una disolución acuosa, encontrando que la mayor capacidad de adsorción se obtenía empleando el carbón activado de cascarilla de cacao (82,17 mg/g) debido a su mayor área superficial (438 m^2/g), comparado con el carbón activado obtenido a través de la cascarilla de café (75,9 mg/g) (428 m^2/g), como se observa en la **Figura 6**.

Figura 6. Isotermas de adsorción para el HAC y CAC.



Nota: Adaptado de Reyes Regueiro, R. (2018). *Optimización de las condiciones de obtención del carbón activado de cascarillas de café y cacao para la remoción de níquel (II)* (Doctoral dissertation, Departamento Metalurgia-Química).

Por otra parte, Sullivan *et al*. (2019) utilizaron carbón activado generado a partir de madera de pino (biomasa), para adsorber hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs), gasolina y diésel presentes en aguas a tratar en plantas de tratamiento de Reino Unido y Ghana. Este estudio indica que se generan cambios en la selectividad del carbón dependiendo de la temperatura de activación, encontrando mayor capacidad de adsorción en los carbones preparados a 400°C. Los resultados arrojaron un rango de adsorción entre 55 y 85%.

Adicionalmente, Rengaraj *et al*. (2002) realizaron un estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos (fenoles) de aguas de producción con carbón activado de la capa de

semilla de palma y carbón activado comercial para comparar las capacidades adsortivas, encontrando que la eliminación de fenoles aumenta con el tiempo de contacto y alcanza el equilibrio en 3 horas para el carbón activado de la semilla de palma y 6 horas para el carbón activado comercial, dando a entender que la capacidad de adsorción es mucho mayor para el carbón de palma.

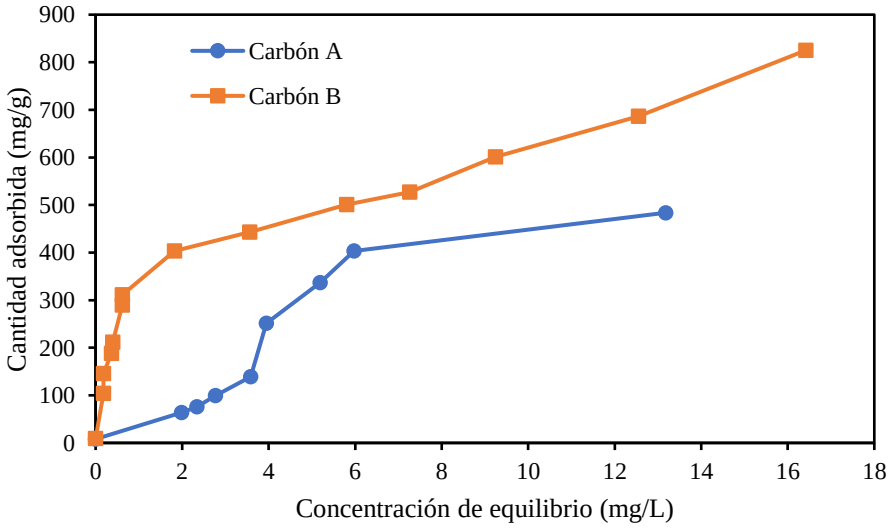
Se ha comprobado que la implementación de carbón activado para la remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos por técnicas de adsorción arroja excelentes resultados, sin embargo, no es rentable tener que desechar los carbones en cada corrida, por lo que se busca la manera de reutilizar dicho carbón entre varias corridas, eliminando los contaminantes que se han adherido a la superficie porosa del carbón. Özkaya (2006) estudio la adsorción y desorción de fenol en disoluciones acuosas con carbón activado, encontrando que la cantidad óptima para remover el 94% de fenol se obtuvo con 0,5 g de carbon activado en la dos primeras horas de la prueba y el proceso desorción se llevó acabo utilizando hidróxido de sodio (NaOH), concluyendo que 0,15 N de NaOH puede remover 61% del fenol impregnado en los carbones utilizados. También Rengaraj *et al.* (2002) realizaron pruebas de adsorción para remover fenoles de disoluciones acuosas utilizaron hidróxido de sodio para desorber el contaminante de la superficie del carbón, encontrando que concentraciones de 0,1 y 0,14 N son suficientes para desorber fenol de los carbones.

3.2.2. Carbones activados generados empleando distintos métodos de activación

Se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre la adsorción de los compuestos orgánicos presentes en disoluciones acuosas. Ania *et al*. (2007), en su investigación sobre la eliminación de naftaleno de disoluciones acuosas utilizaron carbón activado como adsorbente,

encontrando en los estudios de adsorción, que la capacidad adsortiva de los carbones depende del método de activación que se realice ya que éste se encuentra directamente relacionado con la estructura superficial que pueda generarse. Resultados similares encontraron Cabal *et al*. (2009) en su estudio sobre la adsorción de naftaleno en disoluciones acuosas utilizando carbón activado obtenido de la cáscara de frijol, llevando a cabo el proceso de activación del carbón por método físico (vapor de agua) y método químico (K_2CO_3), con la finalidad de comparar los resultados de adsorción. Se determinó que el carbón activado químicamente (carbón B) tuvo una mayor remoción de naftaleno (300 mg/g) respecto a la cantidad removida por el carbón activado físicamente (carbón A) (85 mg/g), lo cual pueden atribuirse a los valores de área superficial (1.580 m^2/g y 258 m^2/g, respectivamente), obtenidos por los diferentes métodos de activación realizados (véase la **Figura 7**).

Figura 7. Isotermas de adsorción de naftaleno por diferentes carbones activados.



Nota: Adaptado de Cabal, B., Budinova, T., Ania, C. O., Tsyntsarski, B., Parra, J. B., & Petrova, B. (2009). Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *Journal of Hazardous Materials*, *161*(2-3), 1150-1156.

La activación química es un método que ha llamado la atención de los investigadores por los buenos resultados que se han encontrado en cuanto al valor de área superficial final y la selectividad para adsorber contaminantes que presenta el carbón fabricado, como es el caso del estudio realizado por Mohanty *et al*. (2005), quienes prepararon y caracterizaron carbones activados a partir de la cascara de nuez utilizando cloruro de zinc como agente activante para la eliminación de fenol de disoluciones acuosas. Los carbones obtenidos fueron caracterizados por pruebas de área superficial BET que arrojaron resultado de 1260 m^2/g, realizando pruebas de adsorción por lotes, encontrando una alta capacidad de adsorción de fenol con un porcentaje de remoción del 93%. Así mismo, Ramakrishnan y Namasivayam (2011) emplearon cáscara de *jetropha* para producir carbón activado químicamente con cloruro de zinc para remover fenoles de disoluciones, dichos carbones fueron caracterizados por pruebas *SEM* y difracción de rayos X (DRX), encontrando que la capacidad de adsorción fue de 49 mg/g, siendo así una buena propiedad superficial para adsorber fenoles.

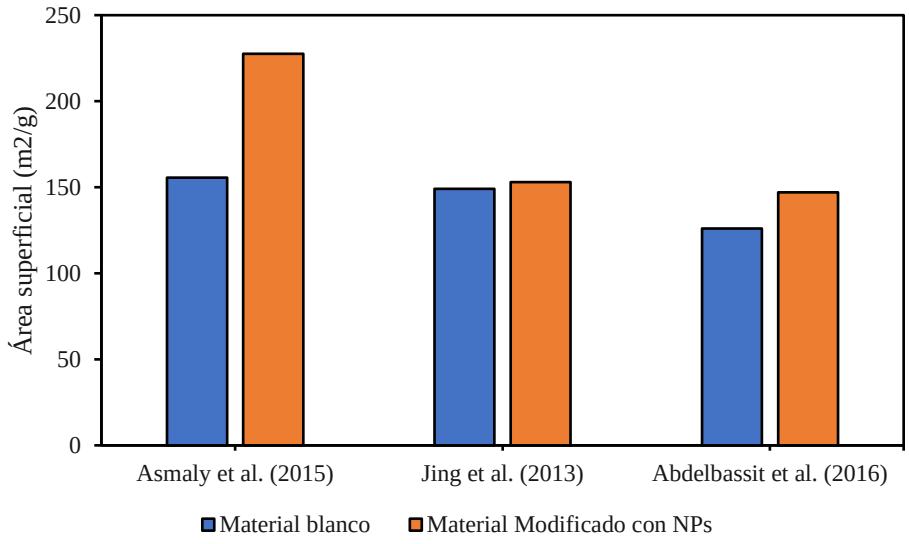
3.3. Nanopartículas como medio adsorbente para la remoción de COPs

Las nanopartículas son implementadas como un método mejorado en el proceso de tratamiento de agua debido a que tienen una mayor área superficial, menor distancia intraarticular y un mayor número de sitios de reacción diferenciándose de los métodos convencionales, que suelen estar limitados por la cantidad de sitios activos y la falta de selectividad para remover contaminantes (Qu *et al*. 2013). Gracias a las cualidades mencionadas, las obtenidas a partir de óxidos metálicos remueven componentes orgánicos e inorgánicos, además de otras cualidades positivas como propiedades magnéticas y bajo costo (Xu *et al*. 2012). A pesar de presentar estas potenciales características para una alta eficiencia de adsorción, debido a su alta energía

superficial se produce inestabilidad del material y es susceptible a la aglomeración debido a las fuerzas de Van der Waals (Hua *et al*. 2012), es por esta razón que suele modificarse su estructura con surfactantes o ser soportados en una estructura porosa para su implementación. Diversos autores han realizado estudios a lo largo del tiempo sobre la implementación de nanomateriales en la remoción de compuestos orgánicos persistentes COPs, siendo los más utilizados el óxido de sílice, óxido de hierro, óxido de aluminio y óxido de titanio (Abussaud *et al.*, 2016; Asmaly *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2008). En dichas investigaciones los autores estudian la adsorción de hidrocarburos aromáticos encontrando que la cantidad de remoción es dependiente de las condiciones de temperatura y el pH de las disoluciones, además, los resultados de la experimentación arrojaron valores superiores al 90% de remoción de los compuestos mencionados.

Realizando una comparativa entre los resultados de área superficial obtenidos en la caracterización BET realizada en varias investigaciones (**Figura 8**), se observa que en los materiales sobre los que se utilizaron nanopartículas para modificar sus características, se obtuvieron mejores resultados que en las muestras analizadas sin modificar, esto implica que los compuestos a remover (fenoles y alcoholes bencílicos) tendrán una mayor superficie para interactuar y como consecuencia una mayor adsorción (Abdelbassit *et al*. 2016; Asmaly *et al*. 2015; Jing *et al*. 2013).

Figura 8. Comparativa de áreas superficiales reportadas en la literatura.



Finalmente, las nanopartículas de óxido de silicio son una opción favorable para obtener buenos resultados en la adsorción de fenoles y alcoholes bencílicos. debido a que aporta área superficial al material de soporte, características como la hidrofobicidad aumentan la selectividad del carbón activado para dicho proceso, además, su alto punto de fusión permite someter el carbón activado impregnado a altas temperaturas para realizar la desorción de los contaminantes removidos.

3.4. Metodología para la impregnación de nanopartículas en el carbón activado

El carbón activado, al tener una amplia área porosa, proporciona condiciones adecuadas para la implementación de otros materiales en su superficie para optimizar los procesos, tal como encuentra Mérino *et al*. (2014), quienes utilizaron la estructura del carbón como soporte de catalizadores en procesos de adsorción, lo cual arrojó una mejora en los resultados debido a que aumentó la dispersión del catalizador y brindó una mejor interacción entre las fases. La

impregnación se logró utilizando el método de coprecipitación, induciendo la interacción entre los materiales a través de movimiento con ondas sonoras y la temperatura del proceso, siendo el etanol el medio acuoso más adecuado debido a la hidrofobicidad de las nanopartículas tal como se encontró en la literatura (Abussaud *et al*. 2016; García y González, 2019; Mera *et al*. 2013; Portillo, 2018).

Córdoba (2017), en su investigación sobre impermeabilización de materiales utilizando nanopartículas de SiO_2, plantea el uso de disoluciones de SiO_2 hidrofóbicas en etanol a 20.000 ppm para hacer inmersión en ellas, cuyo resultado fue el cambio en la mojabilidad del material estudiado aumentando el ángulo de contacto de las gotas de agua en el material (> 110°). Por otra parte, Acevedo (2017) desarrolló materiales compuestos (*composites*) implementando nanopartículas de SiO_2 a concentraciones cercanas a las 18.000 ppm para la remoción de trazas de petróleo durante derrames, encontrando que el material de estudio presenta aglomeraciones en la superficie de las aguas a tratar en la investigación, lo que disminuye la efectividad del proceso. Estos resultados abren camino a la investigación, donde se plantea dar respuesta a cuál es la concentración de nanopartículas implementada en la impregnación del carbón activado que arroja mejores resultados de adsorción para la remoción de compuestos orgánicos persistentes de las aguas de producción.

4. METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

4.1. Materiales y equipos

Para el desarrollo de esta investigación se utilizaron los equipos ubicados en el Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander, específicamente en el laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), el cual también suministró los insumos necesarios para la misma. La descripción de cada uno de estos se encuentra contenida en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Materiales, reactivos y equipos utilizados en la investigación.

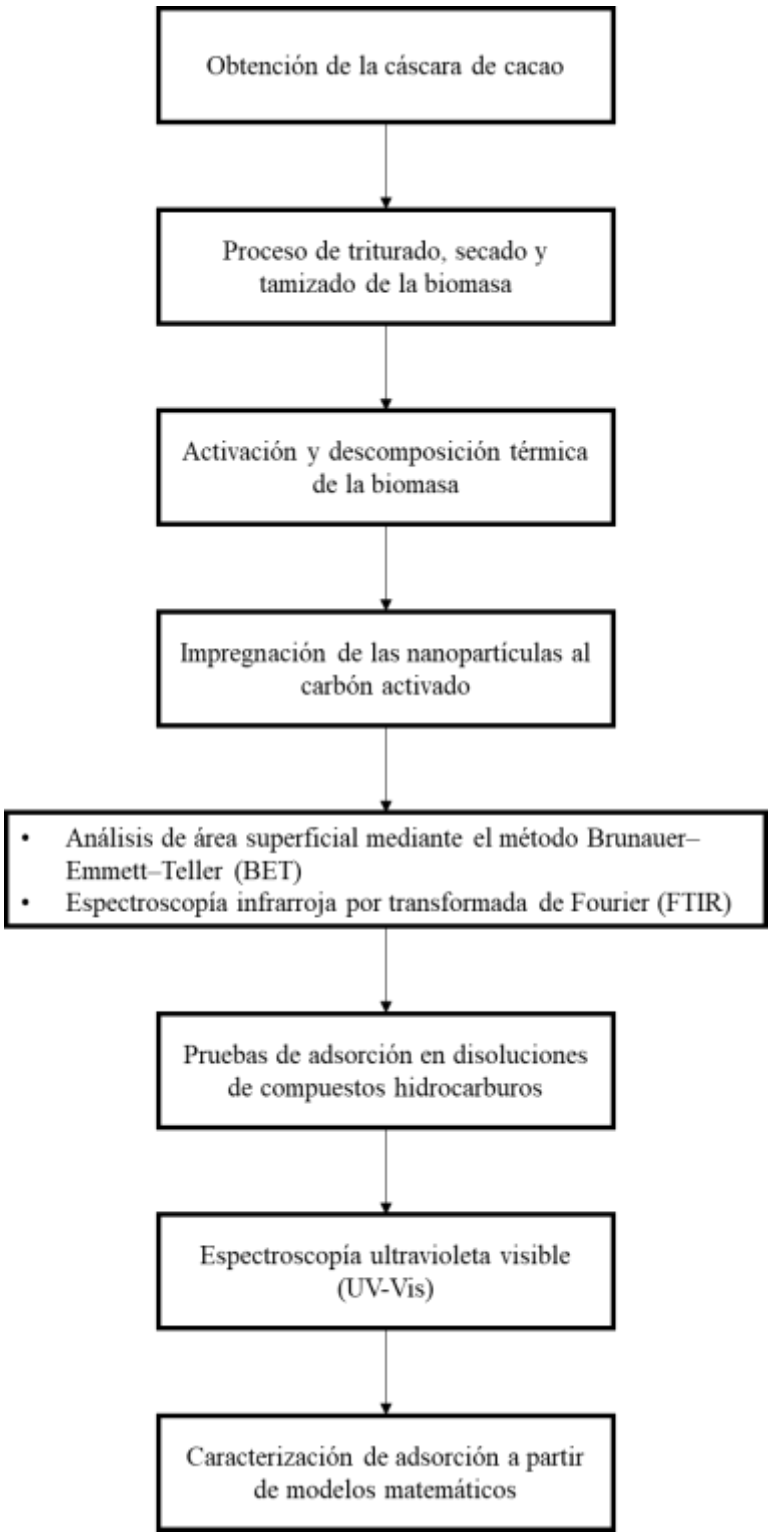
Nombre	**Especificaciones**
Reactivos:	
Ácido fosfórico	Pureza 95%; (*Innophos*, Veracruz, México).
Etanol	Pureza: 96%; (*VWR chemicals*, Radnor, EE.UU.).
Óxido de silicio NPs	AEROSIL® 380 (*Evonik Corporation*, New Jersey, EE.UU.).
Fenol	Pureza 99,9%; (*EMD Millpore Corporation*, Massachusetts, EE.UU.).
Alcohol 3,4-dimetoxibencílico	Pureza 97,49%; (*Selleck Chemicals*, EE.UU.).
Equipos de laboratorio:	
Trituradora	TRAPP TRF 300; (*TRAPP*, Jaraguá do Sul, Brasil).
Tamiz	Gran Test-Pinzuar; (*PINZUAR*, Bogotá, Colombia)
Horno Carbolite	UN 110; (*Carbolite Gero Ltd*, Sheffield, Reino Unido)
Agitador FALC	Serie F340; (*Falc Intruments s.r.*, Bergamo, Italia)
Plancha de calentamiento	*RC Velp Scientifica* (Usmate, Italia).
Espectrofotómetro FTIR	Nicolet IS50 FTIR; (*Innovatek*, Bogotá, Colombia).
Centrifuga	Hettich Zentrifugen 320R; (*Hettich GmbH & Co*, Tuttlingen, Alemania).
Baño ultrasonido	*Elmasonic S300H* (Elma, Alemania).
Espectrofotómetro UV-Vis	(*Thermo Fisher Scientific*, Massachusetts, EE.UU.).
Esterilizador	SN30 (*Memmert*, Schwabach, Alemania)

4.2. Metodología

La metodología experimental desarrollada en esta investigación es descrita en la **Figura 9**. Para la preparación de los carbones activados se utilizó la metodología desarrollada por León (2020), en donde se seleccionó la cáscara del fruto de cacao proveniente de la región de Santander como material precursor. Inicialmente, la cáscara de cacao se sometió al proceso de molienda con el propósito disminuir el diámetro de partícula. Para la activación del carbón se emplearon las siguientes condiciones de operación: una relación de impregnación de 1,5 (volumen de H_3PO_4 / volumen de agua), temperatura del reactor de 480°C y tiempo de reacción de 30 minutos. Posteriormente se sometieron tres muestras de carbón activado a un proceso de impregnación con nanopartículas de óxido de silicio haciendo uso de un sonicador Elmasonic S300H®. Posteriormente, se realizaron lavados con agua y etanol, culminando la impregnación con un proceso de secado durante tres horas a 110 °C.

Finalmente, con los carbones activados impregnados con nanopartículas, se realizaron las pruebas de adsorción de las moléculas orgánicas seleccionadas (Fenol y Alcohol 3,4-dimetoxibencílico), para lo cual se mezclaron las disoluciones de los compuestos orgánicos con muestras de los carbones activados empleando agitación mecánica. Luego, con la información se determinó la eficiencia del proceso de adsorción aplicando la ley de Lambert-Beer y la técnica de espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis).

Figura 9. Diagrama de flujo experimental.



4.3. Preparación de la biomasa

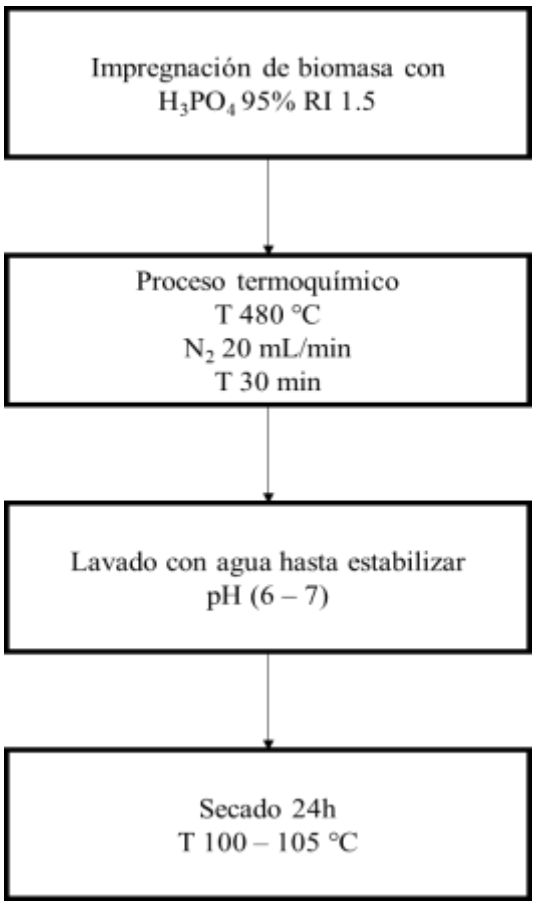
Para la preparación del carbón, la cáscara de cacao se sometió a un proceso de molienda en el equipo TRF 300 TRAPP® con el propósito de disminuir el diámetro de partícula de la biomasa. El material triturado se secó al sol durante un periodo de 72 horas. Una vez obtenido el material seco, se procedió a separar la biomasa con el diámetro adecuado para obtener una mayor área superficial, utilizando un Tamiz Gran Test – Pinzuar ©, según el intervalo de número de malla entre 40 y 60 mesh. A continuación, se llevó a secado en un horno Carbolite UN 110® a 105°C durante 8 horas para luego pesar el resultado, este proceso se repitió hasta que el peso de la muestra fuera constante. Luego, la muestra se calcinó a 300 °C durante 1 hora y, por último, se sometió a calcinación a una temperatura de 800 °C durante 2 horas de reacción. Después de este tiempo la muestra calcinada se enfrió en un desecador y se pesó nuevamente.

4.4. Activación del carbón

EL proceso de activación del carbón se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la **Figura 10**. El ácido fosfórico (H_3PO_4) modifica la estructura del carbón a activar de manera efectiva influyendo de forma directa en el aumento del área superficial del carbón activado. (Molina *et al*. 1995). La activación de la biomasa se realizó utilizando ácido fosfórico (H_3PO_4) al 95% con una relación de impregnación de 1,5 con agua sobre el material vegetal a tratar. Durante la etapa de activación química se pesaron aproximadamente 200 g de cáscara de cacao seca y triturada, y luego se adicionó una cantidad de H_3PO_4, de acuerdo con el ajuste de la relación de impregnación., las mezclas se mantuvieron en agitación constante a 100 °C durante 60 minutos de reacción.

La preparación de carbón activado se realizó en un horno de marca Carbolite UN 110®. En el proceso termoquímico se seleccionaron 100 g de cáscara de cacao activados, la descomposición térmica se realizó en atmosfera inerte con nitrógeno a un flujo de 20 mL/min, la temperatura y tiempo de reacción fueron de 480 °C y 30 minutos. Posteriormente, las muestras de carbón activado se someten al proceso de lavado en un sistema de extracción Soxhlet con agua, hasta obtener un pH en el intervalo de 6 a 7 en las aguas de lavado. Finalmente, en el proceso de secado las muestras se colocan en un esterilizador SN30 MEMMERT® a una temperatura entre 100 y 105 °C, durante 24 horas.

Figura 10. Proceso de activación del carbón



4.5. Impregnación con nanopartículas de SiO_2

El procedimiento de impregnación se llevó a cabo siguiendo el orden que se muestra en la **Figura 11**. Se prepararon suspensiones de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) AEROSIL® 380 en etanol con concentraciones de 1.800 ppm, 3.600 ppm y 5.400 ppm como se indica en la **Tabla 4**. Para la preparación de las tres (3) suspensiones se adicionaron 0,108, 0,216 y 0,324 g de nanopartículas de dióxido de silicio (SiO_2) en 60 mL de etanol, respectivamente, y cada disolución se agitó en sonicador a temperatura ambiente durante 60 minutos.

Tabla 4. Preparación de la suspensión de SiO_2

Suspensión	Volumen etanol, mL	Cantidad de SiO_2, g	Concentración SiO_2, % p/v	Concentración SiO_2, ppm
1	60	0,108	0,18	1.800
2	60	0,216	0,36	3.600
3	60	0,324	0,54	5.400

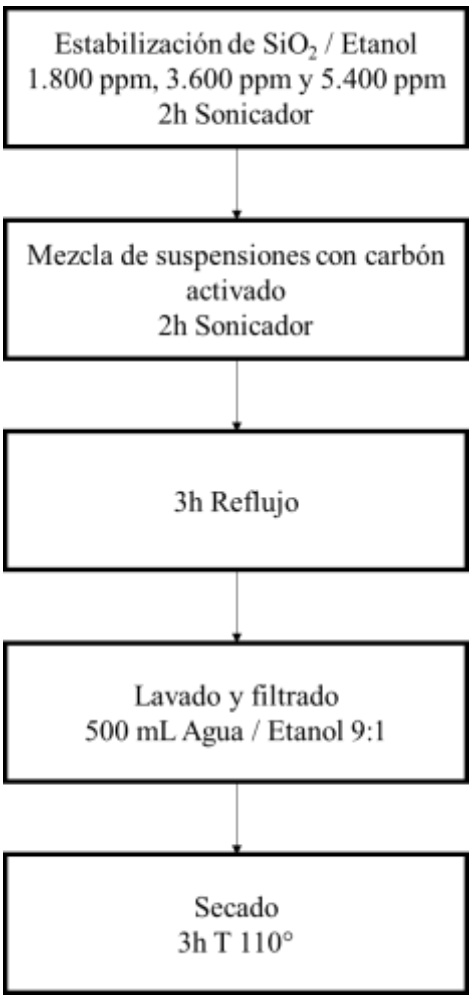
Posteriormente, se agregaron 4 g de carbón activado a 40 mL de cada suspensión preparada, tal como expresa la **Tabla 5** y las mezclas se agitaron en sonicador durante 60 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 5. Preparación de la suspensión de SiO_2/carbón activado

Suspensión	Volumen etanol, mL	Concentración SiO_2, ppm	Carbón activado, g
1	40	1.800	4
2	40	3.600	4
3	40	5.400	4

Una vez finalizada la agitación, cada una de las suspensiones se sometieron a reflujo durante dos horas. Por último, se realizó un lavado a cada suspensión con 500 mL de disolución agua-etanol en relación 9:1 utilizando un equipo de filtración al vacío, con la finalidad de retirar el material que no se adhirió al carbón y para culminar se secaron en un horno a 110 °C durante tres horas. La metodología se desarrolló considerando los procedimientos presentados en literatura (Acevedo J., 2017; Córdoba, A., 2017; García y Gonzales, 2019; Mera *et al.*, 2013)

Figura 11. Procedimiento para impregnación de SiO_2 en carbón activado



4.6. Caracterización de los carbones activados

4.6.1. Identificación de grupos funcionales de los carbones obtenidos

Para determinar los grupos funcionales, los tipos de enlaces y la presencia de grupos silíceos en la superficie del carbón activado, cada muestra obtenida fue analizada mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Dicha técnica se implementó con la finalidad de determinar la química de la superficie del carbón obtenido mediante el análisis de los cambios en la frecuencia de las bandas de absorción y los cambios en las intensidades relativas de las bandas que indican cambios en la estructura química o cambios en el entorno de la muestra (Anderson y Voskerician, 2010). Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un equipo Nicolet IS50 FTIR de Thermo Scientific©, en el rango espectral de infrarrojo medio (MIR), el cual tiene acoplada una celda de reflectancia total atenuada (ATR) equipada con un cristal de reflexión de diamante de un solo paso, con ángulo de incidencia fijo de 45°. Los espectros IR del carbón blanco y los carbones impregnados, fueron obtenidos y normalizados usando el software OMNIC®.

4.6.2. Análisis de área superficial específica (BET)

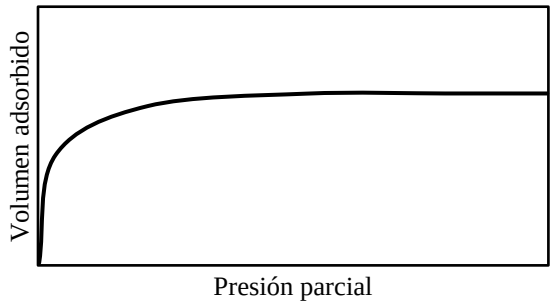
Las muestras de carbón activado impregnadas con diferentes concentraciones de nanopartículas se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato MICROMERITICS®. Inicialmente, se realizó una etapa de desgasificación a una temperatura de 120 °C durante 6 horas con presión de vacío de 6 Pa, el proceso de desgasificación se realizó en una unidad Vac Prep 061 MICROMERITICS®. Posteriormente se procedió a la captura de las isotermas adsorción-desorción de nitrógeno, la cual se realizó a -196 °C en un equipo 3FLEX^{TM}

de MICROMERITICS®, en un rango de presión relativa (P/P_0) desde 0,0025 hasta 0,995. Finalmente, el análisis de los datos se realizó con el programa 3FLEX V.4.03 del equipo.

A partir de los datos encontrados se clasificó la tendencia obtenida en el proceso de adsorción – desorción para determinar las propiedades texturales de los carbones según los cinco tipos de isotermas que se observan a continuación, establecidos por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) (Tamayo y Cortón, 2010).

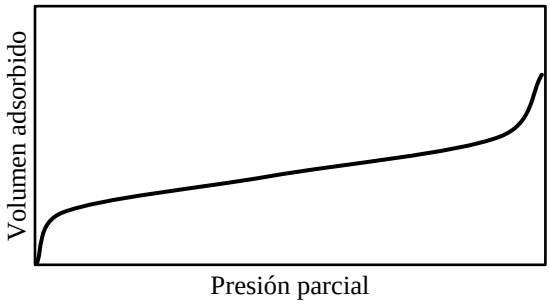
Tipo I: Se denomina como isoterma de Langmuir, donde cantidad adsorbida aumenta con la presión hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por una monocapa. Es la isoterma característica de un proceso de quimisorción.

Figura 12. Isoterma de adsorción en monocapa Tipo I.



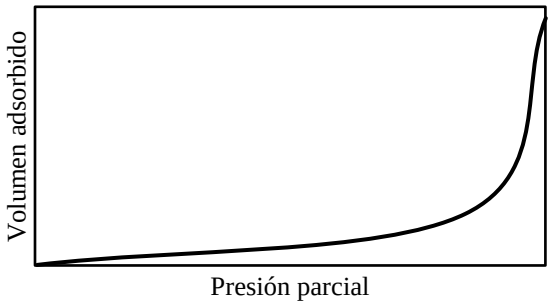
Tipo II: Isoterma particular de los procesos de adsorción física en multicapa, donde el adsorbato cubre el material adsorbente generando así una monocapa inicialmente, pero el proceso de adsorción no se detiene si no que continua hasta generar una nueva capa, lo que se conoce como adsorción multicapa.

Figura 13. Isoterma de adsorción multicapa Tipo II



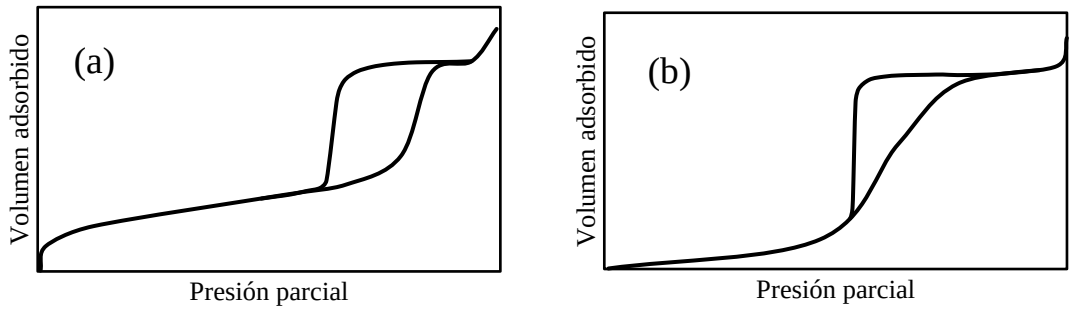
Tipo III: Isoterma que corresponde también a un proceso de adsorción física en multicapa, pero en este caso la entalpia de formación de la primera capa es igual a la entalpia de las otras capas generadas.

Figura 14. Isoterma de adsorción multicapa Tipo III.



Tipo IV y V: Isotermas correspondientes a la adsorción en multicapas sobre materiales porosos. Difieren del Tipo II y Tipo III porque presentan una rama horizontal (saturación) y un ciclo de histéresis (las curvas de adsorción y desorción difieren), dando lugar a la forma irregular que presentan los capilares. (Khalfaoui *et al*. 2003)

Figura 15. Isotermas de adsorción multicapa: (a) Tipo IV y (b) Tipo V.



Nota. Los modelos de adsorción tipo IV y V son representados por las figuras (a) y (b) respectivamente.

4.7. Pruebas de adsorción

Las pruebas de adsorción se realizaron utilizando tubos de centrifuga con tapa, a los cuales se les adicionó cada uno de los respectivos carbones y posteriormente, dependiendo de la prueba disoluciones de fenol, tolueno y alcohol 3,4-dimetoxibencílico a diferentes concentraciones. Estas mezclas se agitaron utilizando el equipo agitador horizontal Serie F340 FALC® a 150 rpm y luego cada una de las muestras se centrifugó en el equipo Hettich Zentrifugen 320R durante 5 minutos a 6.000 rpm, el fluido sobrenadante fue extraído con una micropipeta para evitar el contenido de partículas de carbón y finalmente, se analizaron las muestras con espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis).

4.7.1. Evaluación de la capacidad de adsorción mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica de emisión de fotones presentes en la región visible del espectro de radiación electromagnética (UV-Visible) en un rango entre 200 y

800 nm. La luz UV-Visible es absorbida por la molécula, dando como resultado la excitación de los electrones de niveles de energía más bajos a más altos (Pentassuglia *et al*. 2018). Por medio del uso de la ley de Lambert – Beer, se puede relacionar directamente la absorbancia de los espectros generados a partir de las muestras medidas en una longitud de onda definida, con respecto a la concentración del compuesto a determinar (Daeid, 2019).

Para la realización del estudio se tomaron como base dos moléculas modelo (fenol y Alcohol 3,4-dimetoxibencílico), dado que presentan similitudes estructurales con los contaminantes solubles en agua, los cuales son mostrados en la sección 3.1.1, donde el fenol representa a los hidrocarburos más simples, mientras que el alcohol 3,4-dimetoxibencílico asemeja hidrocarburos con estructuras complejas ya que tiene asociados grupos funcionales como el metoxilo e hidroxilo, además, dichos reactivos estaban disponibles en el laboratorio.

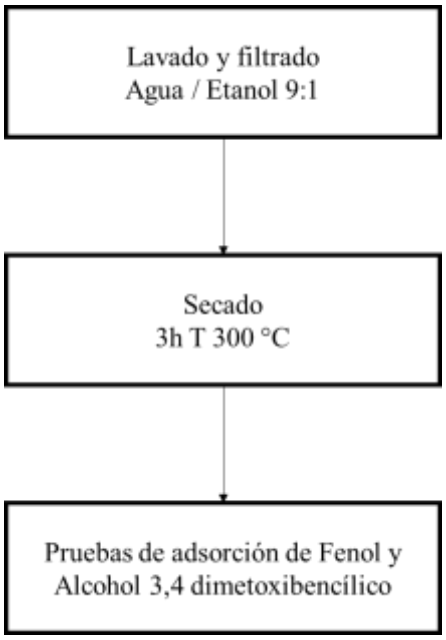
Primeramente, se tomaron las respectivas curvas de calibración con disoluciones a diferente concentración de cada uno de los compuestos a estudiar, luego de ello, se midió la absorbancia de las disoluciones resultantes de la prueba de adsorción. A partir de la ley de Lambert – Beer se encontró una correlación lineal entre la absorbancia y la concentración obtenida a partir de las curvas de calibración, obteniéndose de esta manera la concentración final de cada una de las muestras de las pruebas de adsorción. Finalmente, se determinó la capacidad de adsorción de los carbones activados $q_{e,}$ utilizando la **Ecuación 5**:

$$\boldsymbol{q_e} = \frac{C_o - C_e}{W} \times V \qquad \textbf{(5)}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción (mg/g), C_o es la concentración inicial de la disolución (mg/L), C_e es la concentración final de la disolución (mg/L), W es la masa de carbón activado (g) y V es el volumen de disolución (L).

Para estudiar la vida útil de los carbones activados después de realizar las pruebas de adsorción, estos se sometieron a un proceso de lavado y filtrado con una disolución agua/etanol en una relación 9:1 y posteriormente, se secó a 300 °C durante 3 horas. Los carbones obtenidos fueron empleados para el análisis del proceso de reciclo en la adsorción de cada uno de los compuestos. Todo el proceso para la realización del reciclo de los carbones activados para su uso en la adsorción de compuestos orgánicos persistentes se encuentra plasmado en la **Figura 16.**

Figura 16. Procedimiento para reciclo de carbones activados para adsorción de COPs



5. Análisis de resultados

5.1. Caracterización de los carbones activados impregnados con nanopartículas de óxido de silicio por espectroscopia FTIR

La caracterización de los cuatro carbones sintetizados en esta investigación se llevó a cabo mediante espectroscopia FTIR, obteniendo los resultados que se observan en la **Figura 17**. La **Tabla 6** permite evidenciar la presencia de grupos funcionales asociados a sustancias de tipo fenoles, ácidos carboxílicos y anillos aromáticos en los resultados encontrados (Asep et al, 2019).

También se puede evidenciar una banda de absorción principal que va aumentando a medida que aumenta la concentración de las nanopartículas de óxido de silicio en el rango de 980 a 1200 cm^{-1} que se encuentran relacionadas con la flexión de Si↔OH y vibraciones de estiramiento entre Si↔O, alcanzando su mayor intensidad a 1.098 cm^{-1}, correspondiente al número de onda que absorbe el óxido de silicio (Mohammadi *et al*, 2019), lo que afirma la impregnación de las nanopartículas de óxido de silicio a la superficie del carbón activado.

Figura 17. Espectros FTIR de los carbones activados impregnados con SiO_2-NPs.

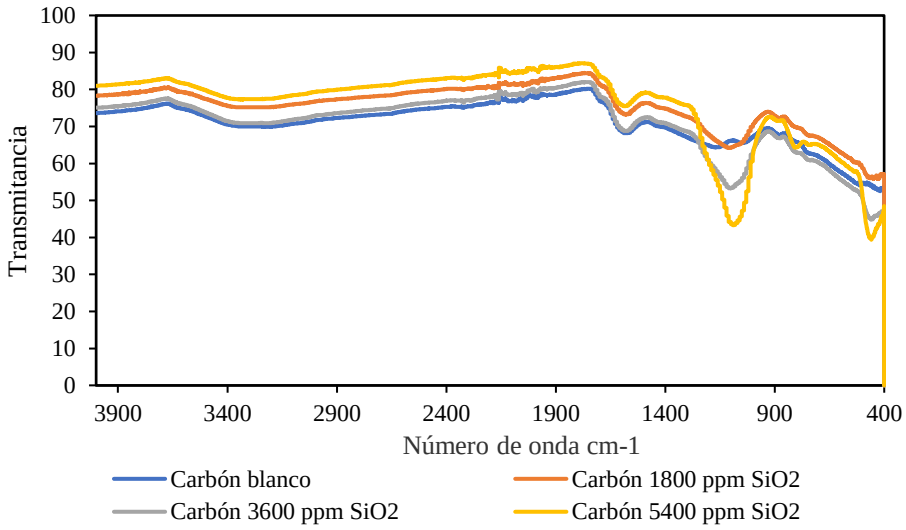


Tabla 6. Números de onda de grupos funcionales por espectroscopia FTIR.

Grupo funcional	Número de onda (cm^{-1})	Sustancia
-OH	1.523	Fenoles
C=O	1.603	Ácidos carboxílicos
-C-O	1.024	Ésteres (aromáticos y vinílicos)
Si↔O	1.098	Silicatos

5.2. Determinación de características físicas mediante prueba de área superficial BET

Las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). La **Tabla 7** presenta las magnitudes de área superficial, volumen de poro y tamaño de poro obtenidos.

Tabla 7. Caracterización BET de los carbones activos

Tipo	A_{BET}, m^2/g	Volumen de poro, cm^3/g	Tamaño de poro, nm
Carbón blanco	807	0,3333	5,1
C. A.	992,5	0,4605	5,5
C. B.	887,9	0,4246	5,5
C. C.	918,6	0,5472	6,1

Nota: Las abreviaciones C. blanco hace referencia al carbón activado sin nanopartículas; C.A, C.B y C.C hacen referencia al carbón activado impregnado con nanopartículas en concentración de 1.800ppm, 3.600ppm y 5.400ppm respectivamente.

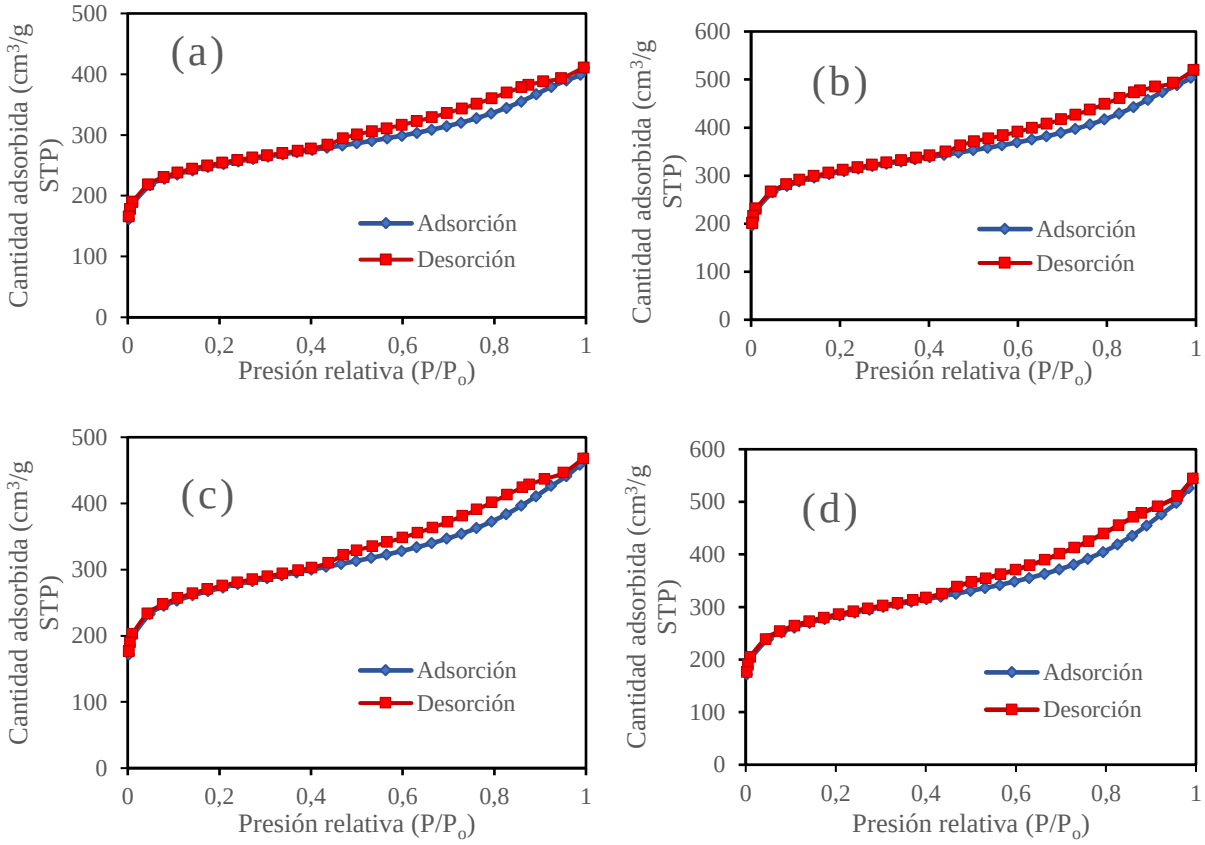
De acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), los carbones se clasifican de acuerdo con el tamaño de poro como Macroporos (> 50 nm diámetro), Mesoporos (2-50 nm diámetro) y Microporos (< 2 nm diámetro). De esta manera, los resultados mostrados en la **Tabla 7** indican que los carbones

obtenidos se clasifican como mesoporosos, con áreas superficiales de 807, 992,5, 887,9 y 918,6 m^2/g para el carbón blanco y C. A., C. B., C. C., respectivamente, donde se observó que la impregnación de nanopartículas en su estructura aumentó el área superficial final hasta en un 20%, lo que permite una mayor interacción de los contaminantes al momento de la adsorción. No obstante, este aumento del área superficial no fue lineal con el aumento de la concentración de nanopartículas, para lo cual se plantea que debido a la manera en la que se realizó la impregnación, el SiO_2 se ubica de manera aleatoria dentro de la superficie del carbón activado, esta distribución pudo conllevar a la discordancia en el aumento del área superficial.

A partir de estas características mostradas se puede indicar que la metodología utilizada en el diseño de experimentos permite obtener carbones activados con áreas superficiales sobresalientes. Por otra parte, el incremento del volumen y tamaño de poro puede asociarse a deterioro mecánico causado por la agitación a la cual los carbones activados fueron sometidos al realizarse el proceso de impregnación.

A partir de las isotermas de adsorción – desorción de N_2 mostradas en la **Figura 18** se determina que los carbones obtenidos arrojan una tendencia tipo IV ya que se puede evidenciar el efecto de histéresis en el comportamiento de la curva, esto a su vez demuestra la presencia de mesoporos cuyo llenado se produce por condensación capilar (Rodríguez F., 2010).

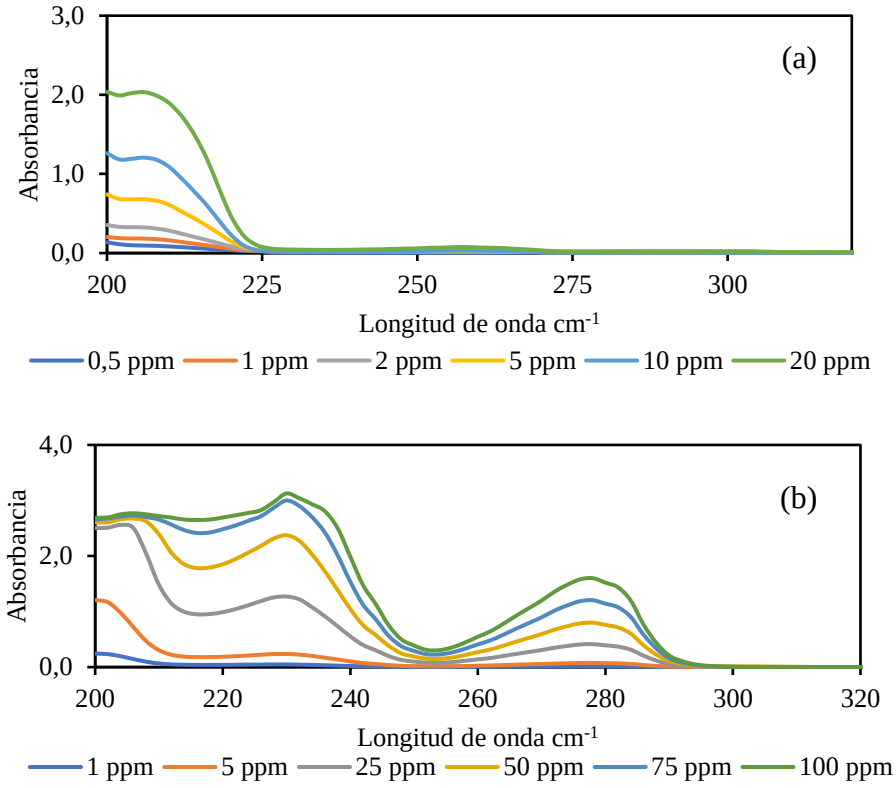
Figura 18. Curvas de adsorción obtenidas a partir del carbón blanco (a) y los impregnados con 1800 ppm (b), 3600 ppm (c) y 5400 ppm (d)



5.3. Construcción de las curvas de calibración

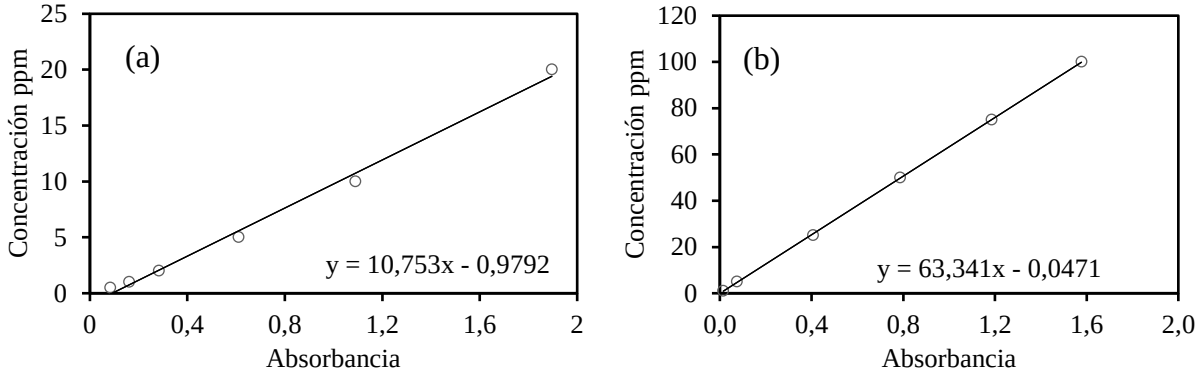
Para la construcción de las curvas de calibración se prepararon disoluciones de los compuestos fenol y alcohol 3,4-dimetoxibencílico y se evaluaron en el espectrofotómetro de UV-Vis en el rango de 200 a 450 nm. La longitud de onda máxima se determinó para cada compuesto (Fenol= 210 nm; Alcohol 3,4-dimetoxibencílico = 276 nm) (**Figura 19**).

Figura 19. Espectros UV-Vis para la obtención de las curvas de calibración de los compuestos (a) Fenol y (b) Alcohol 3,4-dimetoxibencílico.



Se graficaron las mediciones de absorbancia en función de la concentración de las disoluciones en la longitud de onda seleccionada para obtener una tendencia lineal que cumpla con la ley de Lambert – Beer (**Figura 20**).

Figura 20. Curvas de concentración en función de la absorbancia para (a) Fenol y (b) Alcohol 3,4-dimetoxibencílico.



Para evaluar la linealidad de los puntos, se verificó el coeficiente de determinación para cada compuesto. Se obtuvo un R^2 de 0,9942 para el fenol y 0,9999 para el alcohol 3,4-dimetoxibencílico, siendo valores apropiados para este comportamiento. Para la determinación de la concentración de las pruebas se obtuvo una correlación entre los dos parámetros para cada compuesto (**Ecuación 6 y 7**).

Fenol:

$$\boldsymbol{Ce} = 10{,}753 Abs_{\lambda} - 0{,}9792 \quad \textbf{(6)}$$

Alcohol 3,4-dimetoxibencílico:

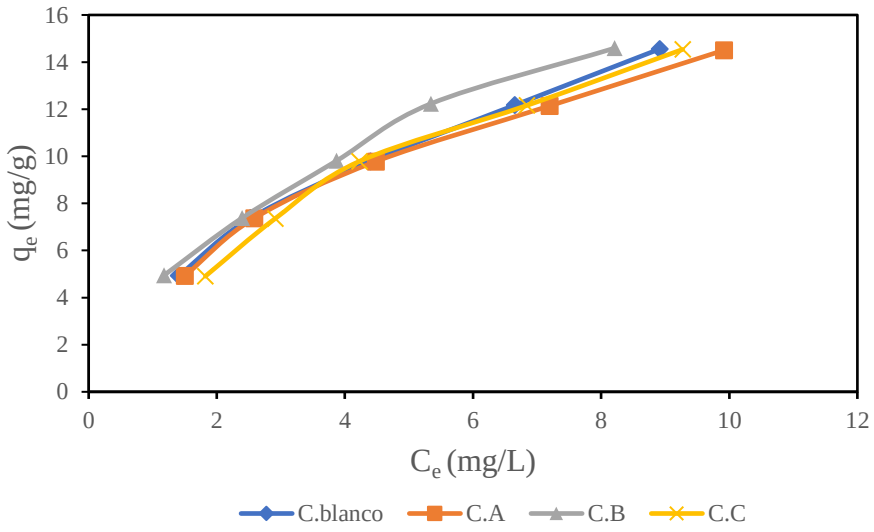
$$\boldsymbol{Ce} = 63{,}341 Abs_{\lambda} - 0{,}0471 \quad \textbf{(7)}$$

5.4. Adsorción de fenol en carbón activado impregnado con nanopartículas

En la **Figura 21** se presenta el comportamiento de adsorción del fenol en cada uno de los carbones utilizados para su remoción de la disolución, el cual se asemeja a un proceso de adsorción en monocapa. Como se describe en la **Sección 1.2**, el comportamiento puede ser modelado matemáticamente mediante las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin; tal

como en las investigaciones realizadas por Asmaly et al., (2015); Abassaud et al., (2016); Abdelbassit et al., (2016) y Jain et al., (2018).

Figura 21. Isotermas de adsorción del fenol utilizando carbón activado impregnado con SiO_2-NPs como adsorbente.



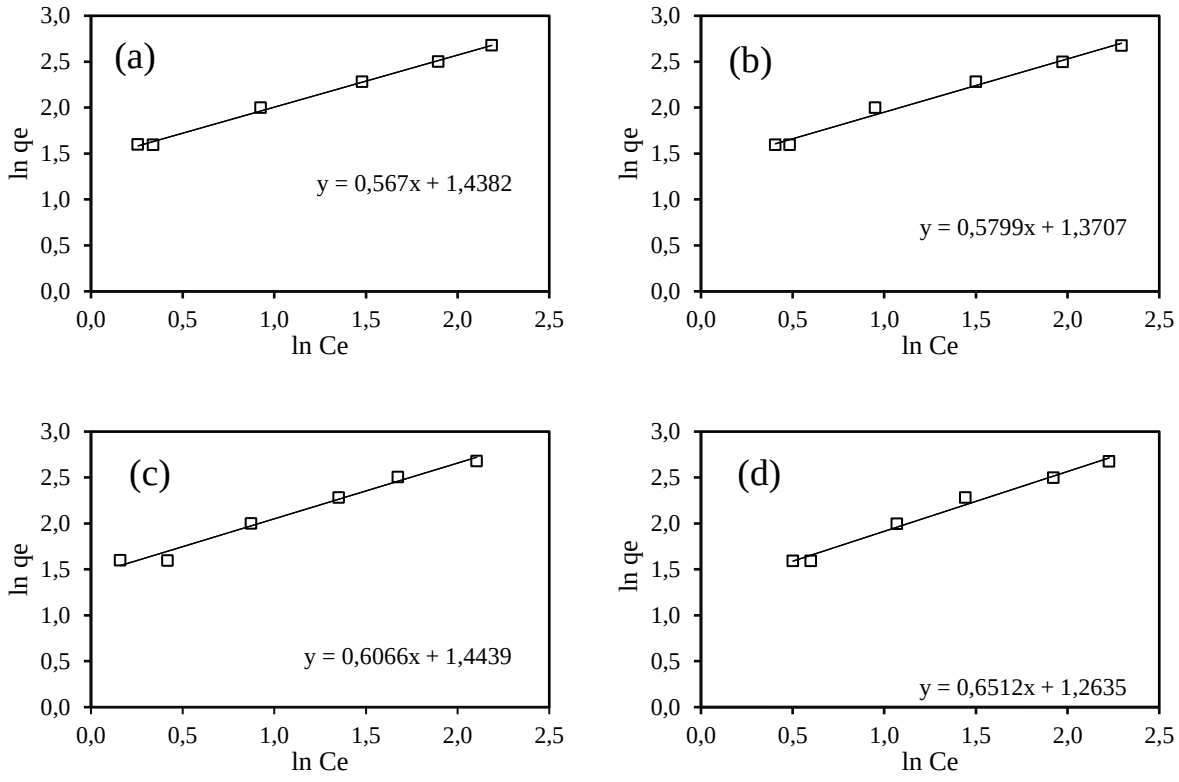
Nota: Las abreviaciones C. blanco hace referencia al carbón activado sin nanopartículas; C.A, C.B y C.C hacen referencia al carbón activado impregnado con nanopartículas en concentración de 1.800ppm, 3.600ppm y 5.400ppm respectivamente.

La **Tabla 8** muestra los coeficientes de correlación R^2 obtenidos para cada uno de los modelos utilizados, encontrando que el modelo matemático de Freundlich es el que mejor representa la adsorción del fenol debido a la alta coincidencia en linealidad (R^2 = 0,989) que presenta. Además, Dobbs & Cohen. (1980) sugieren que el modelo de Freundlich es el que representa de una mejor manera los resultados de adsorción al trabajar con disoluciones diluidas como las empleadas en esta investigación. Por estas razones, se decidió emplear el modelo de Freundlich en todas las pruebas, tal como se muestra en la **Figura 22**, en la cual se graficaron las isotermas de adsorción linealizadas de los datos experimentales ajustados a dicho modelo matemático.

Tabla 8. Coeficiente de correlación R^2 presentados por los tres modelos matemáticos empleados.

Coeficiente de correlación R^2			
Tipo de carbón	**Langmuir**	**Freundlich**	**Temkin**
Carbón blanco	0,983	0,997	0,983
Carbón A	0,992	0,988	0,993
Carbón B	0,972	0,982	0,979
Carbón C	0,987	0,987	0,993

Figura 22. Isotermas de adsorción del fenol según el modelo matemático de Freundlich para (a) C.blanco, (b) C.A, (c) C.B y (d) C.C.



Se han diseñado diferentes métodos para la remoción de fenol, encontrándose que la adsorción con carbón activado es la más destacada y utilizada en la actualidad, ya que estos

presentan una buena capacidad de adsorción de compuestos orgánicos de bajo peso molecular como los fenoles. La capacidad de adsorción de los carbones activados depende de diferentes factores como su estructura de poro, los grupos funcionales que se encuentren presentes en la química superficial del carbón, las condiciones de la disolución como el pH, entre otros (Martínez *et al.,* 1988; Tessmer *et al.,* 1997).

Todos los carbones activados tienen en su estructura porosa átomos de hidrógeno y oxígeno que se encuentran unidos químicamente. La adición de grupos de oxígeno genera un proceso de oxidación que da origen a grupos funcionales ácidos o básicos y, a su vez, provoca una disminución en la heterogeneidad energética, afectando el volumen y tamaño de los microporos del carbón activado, lo que conlleva a una disminución en la cantidad de fenol que puede adsorberse. Las propiedades superficiales del carbón pueden verse afectadas por el valor de pH de las disoluciones, debido al carácter anfótero que estos absorbentes presentan (Muller *et al.*, 1980; Dabrowski *et al.*, 2005).

Terzyk. (2003) estableció que la adsorción de fenol con carbón activado ocurría en tres etapas fundamentales: (1) adsorción de la dilución infinita, la cual establece que existe una correlación lineal entre la adsorbabilidad media del fenol y los grupos básicos o ácidos (-COOH) que se encuentren en la superficie del carbón. A un pH neutro se genera una carga superficial positiva por la absorción de protones de las bases más fuertes, aumentando la absorción del agua y bloqueando las partes más activas de absorción del fenol. A un pH acido, debido a la presencia de grupos carboxílicos, que remueven los electrones π que se encuentran presentes en la matriz del carbón, se genera una disminución en las fuerzas de interacción entre el anillo aromático de la molécula de fenol y los planos basales del carbón, disminuyendo la adsorción del fenol (Salame & Bandosz., 2003). (2) La segunda etapa consta del llenado de los microporos que establece una

correlación entre la energía de adsorción del fenol y los grupos de superficie; y (3) la adsorción en microporos más grandes en la que los grupos básicos son activos para adsorber fenol.

Por otra parte, el estudio realizado por Feingenbaum. (1986) estableció que la unión que se da entre sustancias fenólicas y la sílice ocurre debido a enlaces de hidrógeno e interacciones dipolares que se forman entre estos dos compuestos.

En la **Tabla 9** se presentan los parámetros obtenidos a partir de los modelos de adsorción de fenol, los cuales evidencian una mejora en la adsorción del contaminante al impregnar el carbón activado con SiO_2.

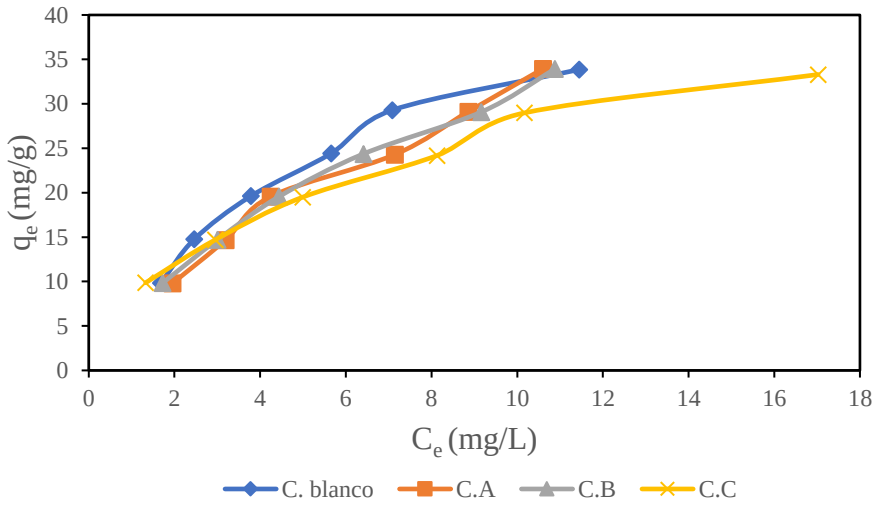
Tabla 9. Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin en la adsorción de fenol.

	Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
	R^2	b	q_{max}	R^2	K	n	R^2	C_1	C_2
C. blanco	0,983	0,222	21,617	0,997	1,825	1,663	0,983	4,841	1,953
C.A	0,992	0,222	19,160	0,988	1,870	1,597	0,993	4,985	1,691
C.B	0,972	0,175	17,263	0,982	1,774	1,744	0,979	5,218	1,865
C.C	0,987	0,324	39,447	0,987	2,274	1,217	0,993	5,602	1,354

5.5. Adsorción de alcohol 3,4-dimetoxibencílico en carbón activado impregnado con nanopartículas

La **Figura 23** representa el comportamiento de la prueba de adsorción de carbón y alcohol 3,4-dimetoxibencílico, el cual asemeja un comportamiento de adsorción monocapa y que, a su vez, se analizan mediante modelos de matemáticos lineales de adsorción para su mayor comprensión.

Figura 23. Isotermas de adsorción del alcohol 3,4-dimetoxibencílico utilizando como adsorbente carbón activado impregnado con SiO_2-NPs.



Nota: Las abreviaciones C. blanco hace referencia al carbón activado sin nanopartículas; C.A, C.B y C.C hacen referencia al carbón activado impregnado con nanopartículas en concentración de 1.800ppm, 3.600ppm y 5.400ppm respectivamente.

Se plantearon los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin, (**Figura 24**) para describir los resultados de adsorción en el equilibrio, estos fueron compatibles con las concentraciones finales de la prueba arrojando coeficientes de correlación bastante aceptables (**Tabla 10**). Se seleccionó el modelo de Freundlich debido a que presentó mejor R^2 y a que este modelo es el que describe la adsorción a bajas concentraciones con un menor error (Dąbrowski *et al.*, 2005).

Figura 24. Isotermas de adsorción del alcohol 3,4-dimetoxibencílico según el modelo matemático de Freundlich para (a) C.blanco, (b) C.A, (c) C.B y (d) C.C.

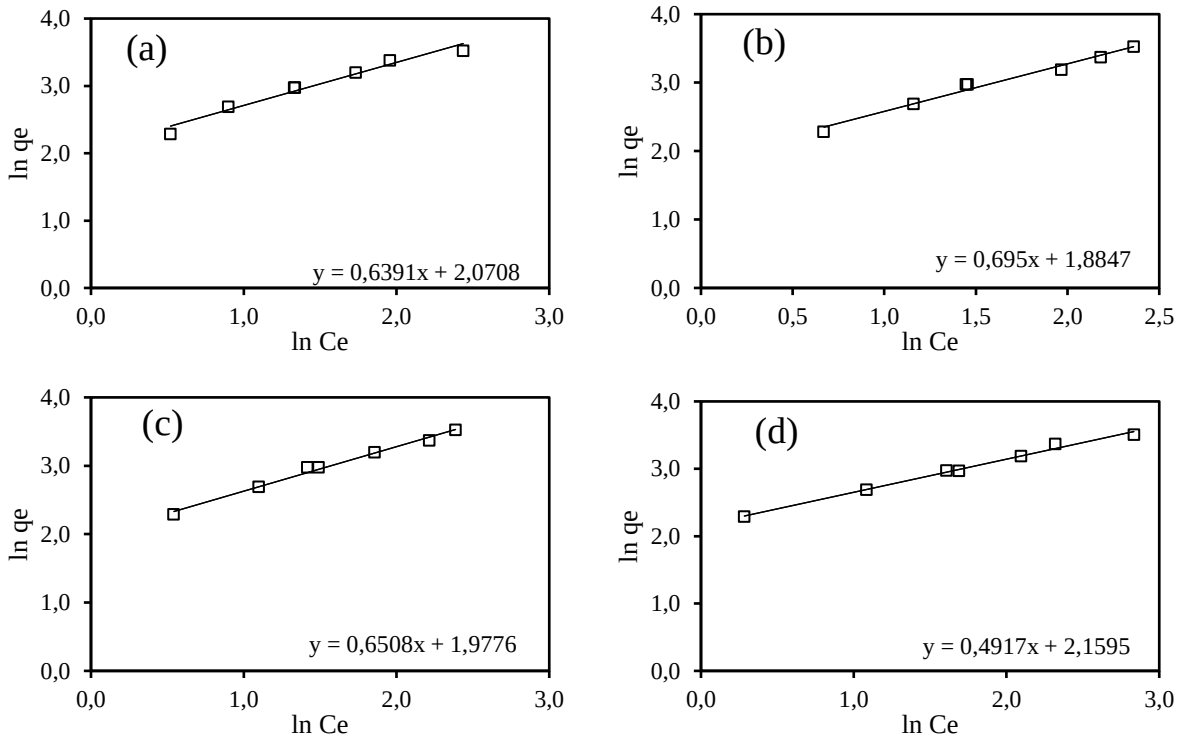


Tabla 10. Coeficiente de correlación R^2 presentados por los tres modelos matemáticos empleados.

Coeficiente de correlación R^2			
Tipo de carbón	**Langmuir**	**Freundlich**	**Temkin**
Carbón blanco	0,981	0,966	0,994
Carbón A	0,934	0,979	0,974
Carbón B	0,979	0,990	0,979
Carbón C	0,977	0,992	0,964

La presencia de grupos -OCH_3, agentes activantes fuertes, enlazados al anillo aromático del alcohol 3,4-dimetoxibencílico y su proximidad con el grupo OH causan un efecto de resonancia en la molécula, esto genera una mayor carga en la nube de electrones del anillo aromático y fuerzas

de atracción que favorecen la adsorción (Armelín y Iribarren, 2019). Los átomos de oxígeno presentes en los grupos carboxilos del carbón activado interactúan con el anillo aromático de la molécula del adsorbato formando enlaces π y adhiriéndolo a la superficie, además, las moléculas de óxido de silicio interactúan con los grupos asociados presentes en el alcohol 3,4-dimetoxibencílico mediante enlaces de hidrógeno e interacciones dipolo (Feigenbaum, 1986). Debido a la existencia de más interacciones entre adsorbente y adsorbato, se pudo evidenciar una mayor cantidad de remoción en el alcohol 3,4-dimetoxibencílico comparado con el fenol.

En la **Tabla 11** se presentan los parámetros obtenidos a partir de los modelos de adsorción, los cuales evidencian una mejora en la adsorción del contaminante al impregnar el carbón activado con SiO_2. Para el alcohol 3,4-dimetoxibencílico, a partir del C.A se obtuvo la mayor adsorción, siendo este el que arrojó los mejores valores en los parámetros de las isotermas (q_{max} = 66,929; K = 2,004; C_1 = 13,632).

Tabla 11. Parámetros de las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin en la adsorción de alcohol 3,4-dimetoxibencílico

	Langmuir			**Freundlich**			**Temkin**		
	R^2	b	q_{max}	R^2	K	n	R^2	C_1	C_2
C. blanco	0,981	0,137	56,608	0,966	1,895	1,565	0,994	12,758	1,266
C.A	0,934	0,090	66,929	0,979	2,004	1,439	0,974	13,632	0,977
C.B	0,979	0,112	59,742	0,990	1,917	1,537	0,979	12,735	1,129
C.C	0,977	0,170	44,038	0,992	1,635	2,034	0,964	9,461	1,756

La adición de SiO_2 al carbón activado resultó en todos los casos en un incremento del área superficial, la razón por la cual esta no sigue una tendencia lineal a medida que se aumenta la

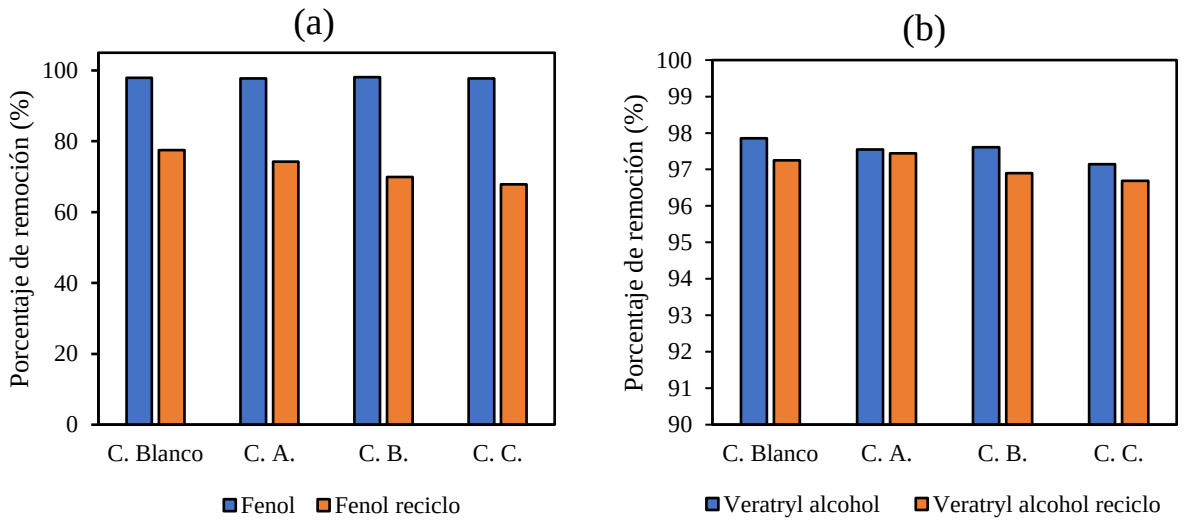
concentración es debido a que la impregnación se hace por medio de un sonicador. La ubicación final de la nanopartícula dentro de la estructura del carbón activado es un proceso aleatorio, por lo cual no se puede garantizar en todos los casos una ubicación óptima y el mejor resultado en todos los casos, sin embargo, los resultados obtenidos arrojan un resultado positivo para la implementación de esta nanopartícula.

El comportamiento de adsorción de ambos compuestos en la adsorción fue diferente debido a la estructura molecular de los mismos, siendo los principales causantes de las fuerzas responsables de la adsorción los grupos funcionales asociados que cumplen la función de activantes de la nube electrónica del anillo aromático, además, generan interacciones con el SiO_2 formando puentes de hidrógeno y fuerzas dipolares. El porcentaje de remoción promedio de los carbones activados fue de 97,9% y 97,8% para fenol y alcohol 3,4-dimetoxibencílico respectivamente, demostrando que la implementación de dicho material es eficiente para la adsorción de compuestos orgánicos.

Finalmente, en la **Figura 25** muestra los porcentajes de remoción después de realizado un reciclo para cada uno de los carbones comparado con el obtenido en la prueba inicial.

Los resultados muestran una disminución en la adsorción a la hora de la reutilización del material, sin embargo, los porcentajes de remoción obtenidos varían entre 70% a 97%, lo cual es un resultado aceptable debido a que iguala otros métodos de adsorción no regenerativos como la adsorción a partir de zeolita o la oxidación fotocatalítica. Por esta razón puede ser considerado como una opción de implementación en la industria ya que aportaría economía a los procesos de tratamiento y evitaría la llegada de estos contaminantes a los ecosistemas aledaños a la explotación de hidrocarburos.

Figura 25. Porcentajes de remoción obtenidos en prueba inicial comparado reciclo (a) Fenol y (b) Veratril alcohol



6. Conclusiones

A partir de los resultados de la presente investigación se lograron deducir las siguientes conclusiones:

Los sistemas de tratamiento convencionales aplicados en campo en la industria petrolera no tienen la capacidad de remover algunos compuestos orgánicos persistentes (COPs) de las aguas de producción para su posterior vertimiento a los afluentes. Por tanto, estas aguas al momento de ser vertidas aún contienen trazas de fenoles e hidrocarburos aromáticos policíclicos en concentraciones que pueden variar en el rango de 0,04 a 200 mg/L, lo que conlleva a afectaciones a la salud humana y deterioro de los ecosistemas cercanos a la explotación. Para mejorar esta problemática el uso de adsorbentes como carbones activados ha venido mostrando gran interés en la industria del petróleo.

Los carbones activados sintetizados con nanopartículas de óxido de silicio a partir de biomasa residual de la cáscara de cacao presentaron mayores valores de área superficial (992,5, 887,9 y 918,6 m^2/g para 1.800, 3.600 y 5.400 ppm respectivamente) en comparación con el carbón activado sintetizado sin nanopartículas (807 m^2/g). Por otra parte, los resultados del análisis BET lograron establecer que los carbones activados preparados con nanopartículas de SiO_2 tuvieron un comportamiento multicapa de tipo IV según la IUPAC, el cual fue identificado debido a la presencia de histéresis en la tendencia de las curvas de adsorción – desorción. De la misma manera, la clasificación del tipo de isoterma y la distribución del tamaño de poro arrojado por la prueba indican que los carbones activados se clasifican como una estructura de tipo mesoporoso, lo que demuestra que estos materiales presentan excelentes propiedades texturales.

La adsorción de fenol y alcohol 3,4-dimetoxibencílico en los cuatro carbones activados fueron analizados mediante las isotermas de Langmuir, Freundlich y Temkin, encontrando que las

tres se ajustan adecuadamente a los datos de adsorción; no obstante, la isoterma de Freundlich presentó valores un poco mayores en cuanto a los coeficientes de correlación R^2, para el cual fueron de 0,989 y 0,982 para el fenol y alcohol 3,4-dimetoxibencílico, respectivamente.

La capacidad máxima de adsorción del alcohol 3,4-dimetoxibencílico (q_{max}=56,6 mg/g) fue mayor en comparación a la del fenol (q_{max}=21,6 mg/g) en los carbones activados sin nanopartículas debido a la presencia de los grupos funcionales metoxi (-OCH_3) enlazados al anillo aromático del alcohol 3,4-dimetoxibencílico, los cuales son agentes activantes fuertes del anillo aromático, que causan un efecto de resonancia en la molécula, generando una mayor carga en la nube de electrones del anillo e incrementando las fuerzas de atracción que favorecen la adsorción y en consecuencia, la remoción del contaminante de las disoluciones. Por otra parte, los carbones activados con nanopartículas de SiO_2 aumentaron la capacidad de adsorción. Con lo anterior, se puede indicar que la naturaleza química de los grupos funcionales del material y la interacción con las nanopartículas de SiO_2 mejoran las propiedades texturales y la eficiencia de los carbones activados como adsorbentes en presencia de compuestos orgánicos persistentes.

Los carbones activados sintetizados e impregnados con SiO_2 mostraron buenos resultados en el tratamiento de disoluciones preparadas con especies representativas como fenol y alcohol 3,4-dimetoxibencílico; Adicionalmente, los porcentajes de remoción para estas dos especies fueron 97,9% y 97,8%, respectivamente. Se evaluaron los carbones activados a tres concentraciones de nanopartículas (1.800 ppm, 3.600 ppm y 5.400 ppm), se encontró que el fenol presenta una mayor capacidad de adsorción bajo una concentración de 5.400 ppm (q_{max}=39,5 mg/g), lo cual aporta un aumento respecto al carbón sin nanopartícula (q_{max}=21,6 mg/g) de 45,3%. En el caso del alcohol 3,4-dimetoxibencílico, a concentraciones entre 1.800 ppm y 3.600 ppm de

NPs, se genera un aumento en la capacidad máxima de adsorción (q_{max}=66,9 mg/g y q_{max}=59,8 mg/g respectivamente) del 18,1% respecto al carbón sin nanopartículas (q_{max}=56,6 mg/g).

7. Recomendaciones

- Realizar pruebas de adsorción con diferentes concentraciones de SiO_2, con la finalidad de lograr establecer un valor óptimo de relación carbón activado / nanopartícula, y de esta manera ampliar el conocimiento sobre el comportamiento en la remoción de compuestos orgánicos presentes en aguas de producción.
- Examinar la afectación del proceso de adsorción utilizando carbón activado con nanopartículas de óxido de silicio variando parámetros como la presión, la agitación, el pH de la disolución y la temperatura.
- Evaluar la implementación de otros óxidos metálicos como el óxido de hierro y/o óxido de aluminio para la remoción de compuestos orgánicos, ya que dichos materiales podrían adicionar también a la superficie del carbón activado cargas significativas debido a su estructura.
- Estudiar el comportamiento de adsorción mediante pruebas dinámicas con diferentes esquemas de proceso con carbones activados, y de esta menara comparar y seleccionar la implementación de estos adsorbentes mejorados en la industria.
- Implementar el carbón activado con nanopartículas para la adsorción de otro tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, para ampliar el rango de acción a otros campos industriales.
- Analizar la factibilidad técnico-económica del proceso de aplicación del carbón activado con nanopartículas de óxido de silicio para su implementación a escala de campo.

Referencias Bibliográficas

Abdelbassit, M. S. A., Alhooshani, K. R., & Saleh, T. A. (2016). *Silica nanoparticles loaded on activated carbon for simultaneous removal of dichloromethane, trichloromethane, and carbon tetrachloride. Advanced Powder Technology, 27(4), 1719–1729.* doi:10.1016/j.apt.2016.06.003

Abussaud, B., Asmaly, H. A., Saleh, T. A., Gupta, V. K., & Atieh, M. A. (2016). *Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide.* Journal of Molecular Liquids, 213, 351-359. doi:10.1016/j.molliq.2015.08.044

Acevedo Cortez, J. S. (2017). *Desarrollo de compósitos hidrofóbicos asequibles en base a sustratos naturales, NTC, PS/SiO_2 y Fe_3O_4 para la remediación de petróleo disperso en agua* (Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León).

Ahmaruzzaman, M. (2008). *Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review*. Advances in colloid and interface science, *143*(1-2), 48-67. doi:10.1016/j.cis.2008.07.002

Aljuboury, D. A. D. A., Palaniandy, P., Abdul Aziz, H. B., & Feroz, S. (2017). *Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies - A review*. Global Nest Journal, *19*(3), 439–452. https://doi.org/10.30955/gnj.002239

Anbia, M., & Amirmahmoodi, S. (2011). *Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions using functionalized SBA-15 as a nano-sorbent.* Scientia Iranica, 18(3), 446-452. doi:10.1016/j.scient.2011.05.007

Anbia, M., & Lashgari, M. (2009). *Synthesis of amino-modified ordered mesoporous silica as a new nano sorbent for the removal of chlorophenols from aqueous media.* Chemical Engineering Journal, 150(2-3), 555–560. doi:10.1016/j.cej.2009.02.023

Anderson, J., & Voskerician, G. (2010). *The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites.* In Biomedical Composites (pp. 325-353). Woodhead Publishing. doi:10.1533/9781845697372.3.325

Ania, C. O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J. B., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2007). *Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons.* Water research, 41(2), 333-340. doi:10.1016/j.watres.2006.10.016

Armelín Diggroc, E. A., & Iribarren Laco, J. I. (2019). *Ejercicios de auto-evaluación de química orgánica.*

Asmaly, H. A., Saleh, T. A., Laoui, T., Gupta, V. K., & Atieh, M. A. (2015). *Enhanced adsorption of phenols from liquids by aluminum oxide/carbon nanotubes: comprehensive study from synthesis to surface properties.* Journal of Molecular Liquids, 206, 176-182. doi:10.1016/j.molliq.2015.02.028

Awoyemi, A. (2011). *Understanding the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous phase onto activated carbon* (Tesis doctoral).

Boyd, T.J., 1994. *Identification and quantification of mono-, di- and trihydroxybenzenes (phenols) at trace concentrations in seawater by aqueous acetylation and gas chromatographic–mass spectrometric analysis*. Journal of Chromatography A 662, 281– 292

Cabal, B., Budinova, T., Ania, C. O., Tsyntsarski, B., Parra, J. B., & Petrova, B. (2009). Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *Journal of Hazardous Materials*, *161*(2-3), 1150-1156.

Caturla, F., Martín-Martínez, J. ., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., & Torregrosa, R. (1988). *Adsorption of substituted phenols on activated carbon. Journal of Colloid and Interface Science, 124(2), 528–534.* doi:10.1016/0021-9797(88)90189-0

Códoba, A. F. L. (2017). Aplicación de nanorecubrimientos hidrofóbicos sobre cartón. *Revista Teinnova*, *2*, 18-20.

Dąbrowski, A., Podkościelny, P., & Bülow, M. (2003). Comparison of energy-distribution functions calculated for gas–solid and liquid–solid adsorption data. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *212*(2-3), 109-114.

Daeid, N. N. (2019). Systematic Drug Identification. In *Encyclopedia of Analytical Science* (pp. 75-80). Elsevier.

Dobbs, R. A., & Cohen, J. M. (1980). *Carbon adsorption isotherms for toxic organics*. Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.

Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., & Abidin, Z. Z. (2009). *Review of technologies for oil and gas produced wáter treatment. Journal of Hazardous Materials, 170(2-3), 530–551.* doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.044

Feigenbaum, A. (1986). Hydrogen bonding and retention on silica: A concept illustrated by TLC chromatography of nitrophenols. Journal of Chemical Education, 63(9), 815.

Fombuena, M., & Valentín, A. (2010). Manual de carbón activado. *Aguapedia: Universidad de Sevilla.[en línea]. España*.

García Linarez, C. C., & González Escobar, A. C. (2019). Optimización de un sistema de filtración con nanomateriales para la mejora de los índices de calidad del agua.

Hua, M., Zhang, S., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., & Zhang, Q. (2012). Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review. *Journal of hazardous materials*, *211*, 317-331.

Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V. K., & Sillanpää, M. (2018). *Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution. Water Resources and Industry.* doi:10.1016/j.wri.2018.10.001

Jing, Q., Yi, Z., Lin, D., Zhu, L., & Yang, K. (2013). Enhanced sorption of naphthalene and p-nitrophenol by nano-SiO_2 modified with a cationic surfactant. Water research, 47(12), 4006-4012.

Jones, K. C., & de Voogt, P. (1999). Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environmental Pollution, 100(1-3), 209–221. doi:10.1016/s0269- 7491(99)00098-6

Karnib, M., Kabbani, A., Holail, H., & Olama, Z. (2014). *Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite. Energy Procedia, 50, 113–120.* doi:10.1016/j.egypro.2014.06.014

Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M. A., & Lamine, A. B. (2003). *New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. Journal of Colloid and Interface Science, 263(2), 350–356.* doi:10.1016/s0021-9797(03)00139-5

Khezeli, T., & Daneshfar, A. (2015). Monodisperse silica nanoparticles coated with gold nanoparticles as a sorbent for the extraction of phenol and dihydroxybenzenes from water

samples based on dispersive micro-solid-phase extraction: Response surface methodology. Journal of Separation Science, 38(16), 2804-2812.

Mancilla, R., & Mesa, H. (2012). Metodología para el manejo de aguas de producción en un campo petrolero. *Bucaramanga, Colombia: Tesis de pregrado. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander. Retrieved Febrero, 25*, 2019.

Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). *Activated carbon*. Elsevier.

Meier, S.; Eide, T.: Klungsøyr, J.; Svardal, A. 2003. *Determination of Alkylphenols in Marine Tissues Using Pentafluorobenzoyl. Derivatization of Phenols and GC/MS. (Negative-ion Chemical Ionization).* Norwegian Society for Mass Spectrometry, Lillehammer, Norway.

Mera, C. M., Ariza, C. A. F., & Cortés, F. B. (2013). Uso de nanopartículas de sílice para la estabilización de finos en lechos empacados de arena Ottawa. *Informador técnico*, *77*(1), 27-27.

Mesa, S. L., Orjuela, J. M., Ramírez, A. T. O., & Sandoval, J. A. (2018). Review of the current state of wastewater management in the Colombian oil industry. *Gestión y Ambiente*, *21*(1), 87.

Meski, S., Aissani, F., & Khireddine, H. (2009). Modeling of the adsorption of phenol on the commercial activated carbon by experimental design. *International Review of Chemical Engineering*, *1*(6), 515-519.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., & Biswas, M. N. (2005). Preparation and characterization of activated carbons from Terminalia arjuna nut with zinc chloride activation for the removal of phenol from wastewater. *Industrial & engineering chemistry research*, *44*(11), 4128-4138.

Morales, M., & Revelo, A. (2016). *Desempeño técnico y ambiental de las tecnologías convencionales y modernas de tratamiento de agua producida* (Doctoral dissertation, Tesis de pregrado. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia).

Mueller, G., Radke, C. J., & Prausnitz, J. M. (1980). *Adsorption of weak organic electrolytes from aqueous solution on activated carbon. Effect of pH. The Journal of Physical Chemistry, 84(4), 369–376.* doi:10.1021/j100441a006

Özkaya, B. (2006). Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of hazardous materials*, *129*(1-3), 158-163.

Pentassuglia, S., Agostino, V., & Tommasi, T. (2018). EAB—electroactive biofilm: a biotechnological resource.

Portillo, L. C. (2018). *Hidrofobicidad de superficies poliméricas mediante inclusión de nanopartículas* (Master's thesis, PORTILLO SOTO, LUIS CLAUDIO).

Priatna, R., Syahbandi, E., & Sudewo, B. (1994). *Phenol Compound in Produced Water*. Proceedings of SPE Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production Conference. doi:10.2523/27134-ms

Qu, X., Alvarez, P. J., & Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, *47*(12), 3931-3946.

Ramakrishnan, K., & Namasivayam, C. (2011). Zinc chloride-activated jatropha husk carbon for removal of phenol from water by adsorption: equilibrium and kinetic studies. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *93*(6), 1111-1122.

Rengaraj, S., Moon, S. H., Sivabalan, R., Arabindoo, B., & Murugesan, V. (2002). Agricultural solid waste for the removal of organics: adsorption of phenol from water and wastewater by palm seed coat activated carbon. *Waste management*, *22*(5), 543-548.

Reyes Regueiro, R. (2018). *Optimización de las condiciones de obtención del carbón activado de cascarillas de café y cacao para la remoción de níquel (II)* (Doctoral dissertation, Departamento Metalurgia-Química).

Rodríguez-Reinoso, F. (2010). Problemas más habituales en el uso de la adsorción física como técnica de caracterización de sólidos porosos.

Salame, I. I., & Bandosz, T. J. (2003). *Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. Journal of Colloid and Interface Science, 264(2), 307–312.* doi:10.1016/s0021-9797(03)00420-x

Salih, H. H., Patterson, C. L., Sorial, G. A., Sinha, R., & Krishnan, R. (2011). *The fate and transport of the SiO_2 nanoparticles in a granular activated carbon bed and their impact on the removal of VOCs. Journal of Hazardous Materials, 193, 95–101.* doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.030

Sevilla, U. (2011). Manual del carbón activo. Aula. aguapedia. org, 1-89.

Stewart, M., & Arnold, K. (2009). *Produced Water Treating Systems. Emulsions and Oil Treating Equipment, 107–211*.

Sullivan, G. L., Prigmore, R. M., Knight, P., & Godfrey, A. R. (2019). Activated carbon biochar from municipal waste as a sorptive agent for the removal of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), phenols and petroleum based compounds in contaminated liquids. *Journal of Environmental Management, 251, 109551*. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109551

Terzyk, A. P. (2003). *Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 268(2), 301–329.* doi:10.1016/s0021-9797(03)00690-8

Tessmer, C. H., Vidic, R. D., & Uranowski, L. J. (1997). *Impact of Oxygen-Containing Surface Functional Groups on Activated Carbon Adsorption of Phenols. Environmental Science & Technology, 31(7), 1872–1878.* doi:10.1021/es960474r

Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Educación química*, *8*(4), 186-190.

Villegas, J. P., Arcila, N., Ortega, D., Franco, C. A., & Cortés, F. B. (2017). Crude oil removal from production water using nano-intermediates of a SiO 2 support functionalized with magnetic nanoparticles. Dyna, 84(202), 65-74.

Walters, R. W., & Luthy, R. G. (1984). Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon. *Environmental science & technology*, *18*(6), 395-403.

Wang, Y., Wang, S., Niu, H., Ma, Y., Zeng, T., Cai, Y., & Meng, Z. (2013). Preparation of polydopamine coated Fe3O4 nanoparticles and their application for enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. Journal of Chromatography A, 1283, 20–26.

Xu, P., Zeng, G. M., Huang, D. L., Feng, C. L., Hu, S., Zhao, M. H., ... & Liu, Z. F. (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, *424*, 1-10.

Zhang, S., Niu, H., Hu, Z., Cai, Y., & Shi, Y. (2010). Preparation of carbon coated Fe3O4 nanoparticles and their application for solid-phase extraction of polycyclic aromatic 28 hydrocarbons from environmental water samples. Journal of Chromatography A, 1217(29), 4757–4764.

Zhao, X., Shi, Y., Wang, T., Cai, Y., & Jiang, G. (2008). *Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples*. Journal of Chromatography A, 1188(2), 140–147.