

EVALUACIÓN DEL COQUE DEL PETRÓLEO COMO MATERIAL
ADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE FENOL

Autores

Daniel Alejandro Mideros Baldovino

Mariana Lucía Viera Barrios

Proyecto de Grado

Asesor

Santiago Builes Toro

Universidad EAFIT

ESCUELA DE CIENCIAS APLICADAS E INGENIERÍA

INGENIERÍA DE PROCESOS

Evaluación del coque del petróleo como material adsorbente para la remoción de fenol

Daniel Alejandro Mideros Baldovino^a, Mariana Lucía Viera Barrios^a,

Santiago Builes Toro^b

^a Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia

^b Profesor, Asesor del Proyecto de Grado, Industria, Materiales y Energía, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia

Resumen

El coque del petróleo es un subproducto sólido de la refinación de petróleo, con alto contenido de carbono. A pesar de su potencial para aplicaciones de mayor valor agregado, este subproducto suele destinarse a la combustión en industrias cementeras y siderúrgicas. En este estudio se evaluó su uso como adsorbente para la remoción de fenol en solución acuosa, mediante activación térmica y química con KOH, definiendo las condiciones de activación a partir de un análisis termogravimétrico (TGA). Las isotermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Freundlich y Krishnamurti para determinar las capacidades de adsorción y evaluar la viabilidad económica frente al carbón activado comercial. Los resultados mostraron que la temperatura de activación influye significativamente en la microporosidad y la densidad de sitios activos. El coque activado térmicamente a 900°C durante 45 min presentó la mejor relación entre capacidad de adsorción y costo ($\approx 100\ 000$ COP m⁻³). Aunque el carbón activado comercial alcanzó una capacidad superior (≈ 100 mg g⁻¹), su costo total fue 60 % mayor. El coque activado químicamente mostró una capacidad máxima de 5,07 mg g⁻¹, pero con costos operativos elevados. Estos resultados demuestran que el coque activado térmicamente es una alternativa técnica y económica viable para la remoción de fenoles.

1. Introducción

La industria petroquímica genera diversos subproductos durante la refinación del crudo, la coquización retardada convierte los hidrocarburos pesados en coque del petróleo, mientras que la mayor parte del crudo cargado a las unidades se transforma en productos de alto valor como gasolina y diésel [1]. En refinerías de alta conversión, como la de Cartagena S.A.S., se generan entre 2000 y 3000 toneladas de coque diariamente, que se exportan para uso como combustible de alto poder calorífico [2]. Estudios recientes [2, 3] indican que el coque se aprovecha de manera limitada dentro de la industria, lo cual es una oportunidad estratégica para desarrollos tecnológicos a partir de esta materia prima.

Los efluentes de refinerías contienen sustancias como hidrocarburos aromáticos y alifáticos, aceites, grasas, amoníaco, sulfuros, metales pesados y compuestos fenólicos altamente tóxicos y susceptibles a bioacumularse [4] que, al momento de su vertimiento, pueden afectar los cuerpos de agua. La Resolución 0631 de 2015 establece un límite máximo de 0,20 mg/L de fenoles en vertimientos a cuerpos de agua [5], de exceder este límite puede afectar la salud de los ecosistemas acuáticos, generar riesgos para la fauna y la flora, comprometer la calidad del agua para uso humano o industrial, y ocasionar sanciones legales y económicas a la empresa que realice el vertimiento [6]. Los tratamientos usados actualmente, como los procesos biológicos mediante lodos activados, ozonización, oxidación, intercambio iónico y filtración presentan eficiencias significativas en la reducción de materia orgánica, pero muestran limitaciones frente a compuestos aromáticos recalcitrantes como los fenoles y sus derivados [7]. En comparación con estos tratamientos de agua utilizados actualmente, la adsorción se destaca por su eficiencia en la remoción de compuestos orgánicos. El proceso de adsorción con carbón activado es ampliamente utilizado en procesos de adsorción de distintos contaminantes debido a su gran área superficial y capacidad adsorbente, aunque su uso en la industria es limitado por sus altos costos operativos [3].

Los adsorbentes son fundamentales para eliminar contaminantes de efluentes industriales, optimizar procesos y cumplir con normativas ambientales [8]. En las refinerías de alta conversión se dispone de

coque del petróleo a un muy bajo precio (40-100 usd/ton), el cual presenta propiedades que favorecen su aprovechamiento como material adsorbente, gracias a su alto contenido de carbono (80-95 % p/p) y estructura porosa. Aunque el coque posee un alto poder calorífico (32,65 MJ/ton) y bajo contenido de cenizas (0,5-1% p/p), su elevado contenido de azufre (3-5%p/p) y metales limita su uso como combustible, lo que refuerza la necesidad de explorar aplicaciones alternativas que agreguen valor [9-11].

El aprovechamiento del coque del petróleo como material adsorbente ha sido objeto de diversas investigaciones, dado su potencial en la remoción de contaminantes [12]. Se han llevado a cabo estudios que exploran diferentes métodos de activación del coque del petróleo para mejorar sus propiedades adsorbentes. Por ejemplo, Small et al. [13] evaluaron distintas condiciones de activación térmica, variando tanto la temperatura como la atmósfera de activación. Se observó que estas condiciones influyen significativamente en las propiedades adsorbentes del coque del petróleo como su estructura porosa y estabilidad térmica. También se ha estudiado la activación de coque por KOH bajo un flujo de gas inerte [14]. Los resultados mostraron que la porosidad y la presencia de grupos funcionales ácidos en la superficie del material se incrementan con la temperatura de activación y la proporción de KOH utilizados. Así mismo, mediante la activación con vapor en reactores especializados, se ha logrado desarrollar materiales con propiedades adsorbentes mejoradas, particularmente en la remoción de compuestos como el fenol en soluciones acuosas y metales presentes en el agua [15, 16]. Además, estudios recientes han demostrado que el carbón derivado del coque de petróleo activado con hidróxido de potasio presenta una estructura microporosa, superficie ácida y una alta capacidad de adsorción de fenol bajo condiciones controladas de pH y temperatura, con cinéticas favorables y comportamiento termodinámico espontáneo y exotérmico [17].

El objetivo fundamental de este proyecto se centra en el desarrollo de materiales adsorbentes para la remoción de fenol, con desempeño comparable al de carbones activados comerciales, a partir de coque obtenido como subproducto de la refinación de petróleo. Lo anterior, mediante la determinación del efecto de las condiciones de activación del coque del petróleo mediante tratamiento químico y tratamiento térmico en las propiedades adsorbentes de los materiales, la comparación de la capacidad como adsorbente y los costos del proceso de activación del tratamiento de coque del petróleo con los del carbón activado comercial.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación del coque del petróleo

Coque del petróleo obtenido de la Refinería de Cartagena (Reficar), se separó en tamaños de partícula entre 1,18 y 2,00 mm mediante tamizado. Solo estos rangos de tamaños de partícula se emplearon para los análisis de caracterización y adsorción, los demás tamaños fueron descartados. El tamaño de partícula fue seleccionado en concordancia con el del carbón activado comercial empleado en este estudio (Carbotecnia S.A). Las muestras seleccionadas fueron ingresadas en una estufa de secado (Heraeus UT-6) a 110°C durante 24 horas, con el fin de eliminar humedad.

2.2. Caracterización del coque del petróleo

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de aire, utilizando un analizador térmico (SDT Q600), con una tasa de calentamiento de 20°C/min hasta 950°C. Este análisis permitió identificar los rangos de pérdida de masa asociados a la descomposición térmica del coque, y establecer las condiciones para la activación térmica [13].

2.3. Activación del coque del petróleo

La activación del coque de petróleo se llevó a cabo mediante dos métodos: térmico y químico. Cada uno fue aplicado con el propósito de mejorar su desempeño como adsorbente.

- **Activación térmica:** Las muestras de coque fueron sometidas a tratamiento térmico en una mufla eléctrica (Terrígeno MM4), trabajando bajo atmósfera de aire. Se evaluaron dos temperaturas (600 y 900 °C) y dos tiempos de residencia (45 y 90 min). Estas condiciones fueron seleccionadas a partir del análisis TGA y de reportes previos en la literatura [18].
- **Activación química:** Las muestras de coque fueron sumergidas en una solución de KOH 1 M durante 2 horas, bajo agitación constante en una plancha de calentamiento (Corning PC-420D) a 70°C. Se emplearon dos relaciones másicas KOH:Coque (2:1 y 4:1), seleccionadas con base en estudios previos [19]. Finalizado el proceso de impregnación con KOH, el material fue filtrado y sometido a tratamiento térmico a 600°C durante 90 minutos. Posteriormente, se realizó una neutralización con solución de HCl al 5% m/m, seguida de un lavado con agua desionizada durante 24 horas, manteniendo la agitación constante para garantizar la eliminación de residuos de reactivos y sales solubles. Finalmente, el material fue filtrado nuevamente y secado a 110 °C durante 2 horas.

Para facilitar la identificación de las diferentes muestras evaluadas, en la Tabla 1 se presenta la nomenclatura asignada a cada coque activado junto con las condiciones de activación empleadas. Se consideraron tanto tratamientos térmicos, realizados a 600 y 900 °C durante 45 y 90 min, como tratamientos químicos mediante activación con KOH en relaciones másicas de 2:1 y 4:1 a 600 °C. Esta clasificación permite diferenciar los efectos de la temperatura, el tiempo y el agente activante sobre las propiedades finales del material, así como establecer comparaciones directas entre los coques activados térmica y químicamente.

Tabla 1. Nomenclatura de los tratamientos de activación térmico y químico del coque de petróleo.

Muestra	Temperatura de Activación (°C)	Tiempo de activación (min)	Relación másica (KOH:Coque)
Coque 45min/600°C	600	45	-
Coque 90min/600°C	600	90	-
Coque 45min/900°C	900	45	-
Coque 90min/900°C	900	90	-
KOH:Coque 2:1	600	90	2:1
KOH:Coque 4:1	600	90	4:1

2.4. Ensayos de adsorción

Las pruebas de adsorción de coque activado se llevaron a cabo mediante un procedimiento por lotes. Se emplearon soluciones de fenol de 1, 5, 10, 50 y 100 mg/L. Para el carbón activado comercial se emplearon soluciones de 1, 5, 10, 50, 100, 200, 500 y 1000 mg/L con el fin de observar el punto de saturación y validar la eficiencia del material.

En cada ensayo, se pesaron 0,20 g de las muestras de material adsorbente (coque del petróleo, los diferentes coques tratados y el carbón activado comercial) a los que se adicionaron 50 ml de la solución de fenol correspondiente. Las mezclas se mantuvieron bajo agitación a 150 rpm y 30°C durante 24 h con el propósito de asegurar el equilibrio entre la fase líquida y el material adsorbente. Posteriormente, las soluciones se filtraron mediante filtros de jeringa de 0,45 µm y el filtrado se almacenó en viales analíticos. Todos los experimentos se realizaron por triplicado, se reportaron los valores promedio y los errores como ± las desviaciones estándar correspondientes.

2.5. Métodos analíticos

La cuantificación de fenol en las soluciones antes y después del proceso de adsorción se llevó a cabo por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC, Agilent 1200), equipada con una columna Zorbax C18 (150 mm × 5 mm × 0,25 mm). La fase móvil consistió en agua (60 %), acetonitrilo (36 %) y ácido acético (4 %), a un flujo de 1,0 mL/min. La detección se realizó mediante un detector UV-Vis a una longitud de

onda de 270 nm [20]. La capacidad de adsorción de exceso (q_{ex}) se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$q_{ex} = \frac{(C_{in} - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Donde C_{in} corresponde a la concentración inicial de la solución, C_e a la concentración en equilibrio (después de 24 h en contacto con el adsorbente), V al volumen de la solución y m a la masa de adsorbente empleada. A partir de estos valores se construyeron las isotermas de adsorción, representando gráficamente la cantidad adsorbida en equilibrio en función de la concentración de equilibrio, lo que permitió realizar posteriormente los ajustes a los modelos de adsorción correspondientes [21].

2.6. Modelos de isotermas

Para establecer la correlación más apropiada de las isotermas de equilibrio, se analizaron 2 modelos de isoterma según su tipo: los modelos de Freundlich y Krishnamurti, los cuales describen la relación entre la interfase líquida/sólida. El modelo de Freundlich es un modelo empírico que caracteriza superficies heterogéneas y permite describir cómo varía la concentración adsorbida con la concentración en solución [22]. La isoterma de Freundlich se expresa mediante la ecuación:

$$q_{ex} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2)$$

Donde K_f representa la capacidad de adsorción del adsorbente y n es un parámetro que refleja la intensidad de la adsorción, indicando una adsorción desfavorable ($n < 1$) o una adsorción favorable ($n > 1$). Para materiales de alta afinidad a bajas concentraciones se definió un modelo empírico a partir del modelo de Freundlich, que consiste en la incorporación de un intercepto el cual representa la capacidad de adsorción inicial (q_0) atribuida a sitios de muy alta energía:

$$q_{ex} = q_0 + K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Por otra parte, el modelo de Krishnamurti describe un mecanismo cooperativo, en el que las moléculas previamente adsorbidas facilitan la adsorción de nuevas moléculas en sitios vecinos [23]. Este modelo se expresa de la siguiente manera:

$$q_{ex} = \frac{N_0}{1 + k_1 e^{-k_2 C_e}} \quad (4)$$

Donde N_0 representa el número total de moléculas adsorbibles por unidad de masa de adsorbente, y k_1 y k_2 son parámetros ajustables que están asociados con la energía de iniciación de la adsorción y el grado de cooperatividad de las moléculas, respectivamente. Los parámetros de ambos modelos se determinaron minimizando el error cuadrático medio (RMSE). Adicionalmente se determinó el coeficiente de determinación (R^2) para validar la capacidad de los modelos para representar con precisión el comportamiento de la adsorción y la interacción entre el fenol y el adsorbente.

2.7. Costos

Se realizaron los cálculos necesarios para estimar los costos asociados a la remoción de fenol contenidos en 1 m³ de solución. El tratamiento considerado parte de una concentración inicial de 90 mg L⁻¹ que es típica de efluentes de aguas fenólicas en refinerías [24], y se tiene como objetivo reducir la concentración hasta 0,2 mg L⁻¹, de conformidad con la normatividad aplicable. Para el caso del coque de petróleo, únicamente se consideraron los costos derivados del proceso de activación, los cuales corresponden al consumo de energía y reactivos químicos, dado que, al ser un subproducto industrial, podría comercializarse posteriormente a un valor equivalente al de adquisición, compensando así su costo inicial. En contraste, para el carbón activado se incluyeron tanto los costos de materia prima como los asociados a su disposición final.

2.7.1 Costo de la materia prima

La estimación de los costos de materia prima se realizó a partir de la determinación de la masa de adsorbente necesaria para alcanzar la remoción deseada de fenol en la solución. Para ello, se empleó un método de igualación entre la adsorción de exceso descrita por los ajustes de las isothermas y el balance de masa del sistema expresado en la ecuación (4):

$$q_{ex} = q_{in} + \frac{(C_{in} - C_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

Donde q_{in} representa la cantidad inicial de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente. Se consideró que $C_{in} = 90 \text{ mg L}^{-1}$, que es la concentración inicial de interés. A partir de esta igualación se determinó C_e , la cual permitió calcular las eficiencias de remoción de cada material (Ef) y sus respectivas capacidades de adsorción de exceso. Finalmente, se calculó la masa requerida de adsorbente para que la concentración de equilibrio cumpliera la normativa ($C_e = 0,2 \text{ mg L}^{-1}$), considerando la capacidad de adsorción calculada previamente para cada material. Los costos de materia prima se estimaron multiplicando esta masa por el costo unitario del material. La expresión empleada para la eficiencia de remoción fue la siguiente:

$$Ef = \frac{C_{in} - C_e}{C_{in}} \times 100 \quad (6)$$

2.7.2 Costo energía

Para estimar el costo energético asociado al uso de los equipos térmicos, se consideraron las potencias nominales, temperaturas máximas y condiciones de operación de la mufla y el horno, junto con la frecuencia de uso requerida según la cantidad de material a procesar. La mufla posee una potencia nominal (P_{max}) de 2,2 kW y una temperatura de máxima (T_{max}) de 1473 K, mientras que el horno opera máximo a una potencia de 1,2 kW y una temperatura de 523 K. Se asumió una relación lineal entre la potencia nominal del equipo y la temperatura de operación, de modo que la potencia efectiva se obtuvo:

$$P_{ef} = P_{max} \cdot \frac{T_{op}}{T_{max}} \quad (7)$$

Donde P_{ef} es la potencia efectiva del equipo (kW), T_{op} la temperatura de operación (K). Se determinó la frecuencia de uso de cada equipo con base en la masa de adsorbente requerida y la capacidad de carga disponible (m_{equipo}), la cual se definió a partir del volumen de la bandeja y la densidad del material. Se consideró una mufla y un horno de un volumen útil de 60 cm^3 , asumiendo una bandeja de $58 \times 58 \times 2 \text{ cm}$, se estableció que las capacidades de carga son de 4,8 y 9,6 kg para la mufla y el horno respectivamente, este último calculado bajo el supuesto de operación con dos bandejas. Se asumió que el coque del petróleo tiene una densidad de $0,72 \text{ g ml}^{-1}$ y que el precio unitario de la energía eléctrica (C_{kWh}) es de 857,52 COP/kWh [10, 25]. Finalmente, el costo de la energía por equipo se calculó con la expresión:

$$C_{equipo} = \frac{m}{m_{equipo}} \cdot (P_{ef} \cdot t_{equipo}) \cdot C_{kWh} \quad (8)$$

Donde C_{equipo} es el costo de la energía por equipo y t_{equipo} es el tiempo de operación del equipo empleado para cada material. Finalmente, se determinó el costo total de la energía de cada tratamiento a partir de la sumatoria de los costos por equipo empleados en cada uno de ellos.

2.7.3 Costo reactivos

Para estimar los costos de los reactivos empleados en la activación química se partió de la masa de coque necesaria para lograr la remoción de 90 mg L^{-1} de 1 m^3 de agua contaminada. Teniendo en cuenta las dos relaciones másicas KOH:Coque (2:1 y 4:1), se calculó la cantidad de KOH requerida en cada caso. Sin embargo, debido a que el KOH puede recuperarse y reutilizarse en ciclos sucesivos de activación, el cálculo económico se basó únicamente en la fracción del agente activante que no se logra recuperar tras el

proceso. De acuerdo con Montes et al. [26] el KOH residual presente en las soluciones de lavado puede ser concentrado y reincorporado en nuevas etapas de activación sin afectar de manera significativa la porosidad o el rendimiento del material obtenido. Adicionalmente, un estudio más reciente [27] reportó que, mediante un proceso de recuperación, la eficiencia del reciclado del KOH (x_{rec}) alcanza valores estables del 95,1% después de varios ciclos, manteniendo la calidad del material activado y reduciendo notablemente el consumo neto del reactivo.

A partir de lo anterior, se asumió que la fracción de KOH no recuperada es la que requiere neutralización con HCl. Por tanto, la cantidad de HCl se calculó aplicando la relación estequiométrica:

$$m_{HCl} = \left(\frac{m_{KOH} \cdot (1 - x_{rec})}{M_{KOH}} \right) \cdot M_{HCl} \quad (9)$$

Donde m_{KOH} es la masa de KOH (kg), M_{KOH} y M_{HCl} son las masas molares del KOH y el HCl, respectivamente y x_{rec} es la eficiencia de reciclado del KOH. Finalmente, el costo total de los reactivos se estimó a partir de la suma de los gastos asociados al hidróxido de potasio y al ácido clorhídrico empleados en el proceso de activación química. De esta forma, el costo total de los reactivos se determinó a partir de la suma del gasto del KOH efectivamente consumido, el HCl requerido para su neutralización.

3. Resultados y análisis

- **Caracterización del coque de petróleo**

La Figura 1 presenta las curvas de termogravimetría (TGA) y de termogravimetría diferencial (DTG) para la muestra de coque de petróleo. La pérdida de masa inicial que experimenta el material al calentarse se da aproximadamente a los 105°C y está asociada con la evaporación de la humedad. Esta pérdida corresponde a un 0,4% de la masa total, valor que concuerda con el bajo contenido de humedad característico del coque de petróleo, dado que las elevadas temperaturas alcanzadas durante el proceso de coquización favorecen la eliminación casi total del agua retenida [28]. Se observa que la muestra presenta una alta resistencia a la oxidación por debajo de ~450°C, sin evidenciar pérdidas de masa significativas en este rango, lo que indica la ausencia de cantidades apreciables de compuestos volátiles de bajo punto de ebullición [29]. En el rango de 450-600°C se da la etapa principal de descomposición asociada a la oxidación y eliminación de fracciones volátiles y material orgánico de menor estabilidad. A partir de los 700°C la muestra sigue mostrando una pérdida gradual de la masa, correspondiendo a la pérdida de materia residual resistente y al comienzo de la oxidación de la matriz carbonosa.

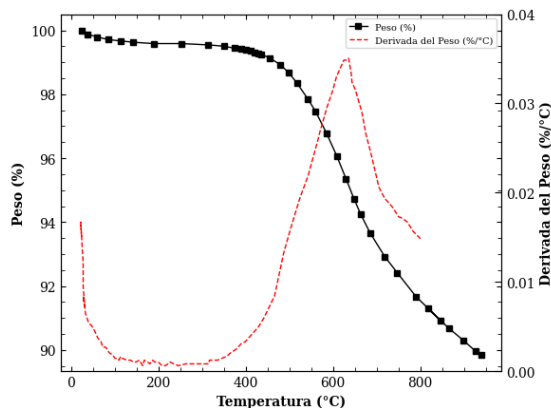


Figura 1. Curva TGA y DTG para la muestra de coque de petróleo obtenida de la Refinería de Cartagena.

De acuerdo con la Figura 1 la pérdida de peso total de la muestra alcanza aproximadamente un 10,5% debido al bajo contenido de cenizas y la descomposición de material volátil. Este comportamiento concuerda con los valores reportados para coques similares provenientes de la Refinería de Cartagena, en

los que la fracción de materia volátil varía entre 10 y 11% y el contenido de cenizas es cercano al 1 % [28].

Teniendo en cuenta estos resultados, se seleccionaron dos temperaturas de activación de 600 y 900 °C para los tratamientos térmicos, dado que por debajo de este punto el material mantiene su integridad estructural y se favorece la quimisorción de oxígeno y el desarrollo inicial de porosidad sin degradación de la matriz carbonosa [30].

- **Isotermas de adsorción del coque y carbón activado**

Los resultados de las isotermas de adsorción de los coques de petróleo activados a las condiciones mostradas en la Tabla 1, permitieron establecer la relación entre la concentración de fenol en la solución y la cantidad adsorbida en equilibrio, así como evaluar la influencia del tipo de activación sobre la afinidad y la capacidad adsorbente del coque de petróleo. Las curvas de equilibrio se ajustaron a los modelos teóricos que describieron mejor el comportamiento observado. En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción obtenidas para el coque de petróleo sin activar, los coques activados térmica y químicamente, y el carbón activado comercial.

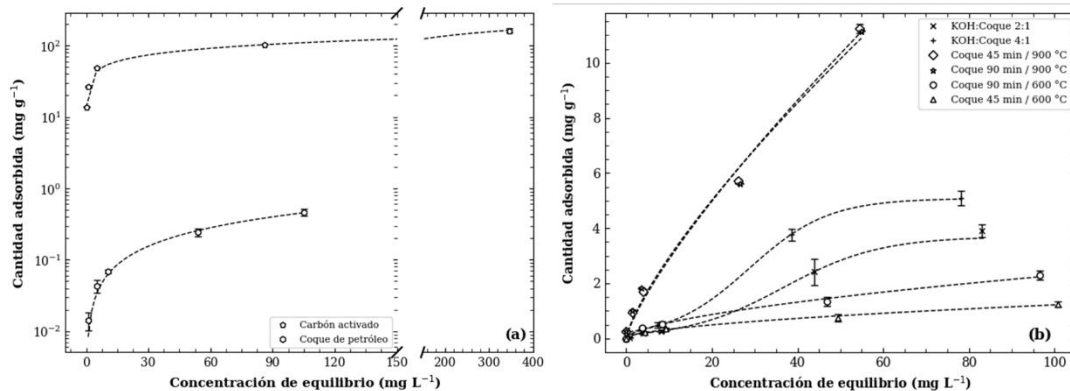


Figura 2. Isotermas de adsorción para la adsorción de fenol por (a) el coque de petróleo sin activar y carbón activado, (b) coques activados mediante tratamiento químico y térmico. Las barras de error corresponden a \pm la desviación estándar.

El coque de petróleo sin activar mostró una isoterma tipo L según la clasificación de Giles [31], con una pendiente inicial baja ($K_f = 0,008 \text{ mg g}^{-1} (\text{mg}^{-1} \text{ L})^{0,86}$) y rápida saturación, como se ve en la Figura 2a. Esta isoterma se ajustó al modelo de Freundlich, el cual demostró ser un ajuste preciso ($R^2 = 0,9975$) tal como se muestra en la Tabla 2. Este material presentó una eficiencia de remoción de 1,7%, evidenciando una cantidad limitada de sitios activos, como consecuencia de la presencia de material orgánico y de fracciones volátiles. Este comportamiento concuerda con lo reportado por Gao et al. [3] quienes señalaron que el semi-coque sin activar presenta una adsorción mínima, atribuible a la escasez de sitios superficiales oxigenados, a la predominancia de interacciones de baja energía y a un área superficial muy limitada de $3,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En dicho estudio la eficiencia de remoción del semi-coque sin activares de aproximadamente un 5%, siendo menor que todos los semi-coques activados, sin embargo, este valor no es comparable directamente con el presente proyecto de grado por las diferencias en la composición del coque de petróleo y el semi-coque.

Los coques activados térmicamente exhibieron un incremento en la capacidad de adsorción. En la Tabla 2 se puede observar que el parámetro K_f , que define la pendiente inicial de la isoterma aumentó con respecto al del coque de petróleo, manteniendo la morfología tipo L. El tratamiento a 600 °C presentó una eficiencia de remoción de 4,8% para la activación realizada a 45 min y de 8,7% para la de 90 min. Este aumento se puede atribuir a una mayor eliminación de volátiles y el desarrollo de microporosidad, lo cual aumentó la superficie accesible. Respecto a los tratamientos a 900°C, en la figura 2b se puede observar que las isotermas de los coques activados mostraron comportamientos prácticamente superpuestos, con

eficiencias de remoción de 45,3% y 44,9% para 45 y 90 minutos, respectivamente. La similitud entre ambas curvas indica que el desarrollo de la porosidad y la exposición de los sitios activos se completan antes de 45 minutos de tratamiento, alcanzándose un equilibrio estructural en el material a esa temperatura. En este punto, la matriz carbonosa presenta una distribución de microporos estable, por lo que extender el tiempo de residencia no genera un beneficio adicional en la capacidad de adsorción [32]. Estos resultados coinciden con lo reportado por Hameed et al. [33] quienes observaron que, una vez alcanzado el umbral de desarrollo microporoso, tiempos prolongados de activación pueden incluso favorecer reacciones de gasificación o colapso de la estructura interna, reduciendo marginalmente el rendimiento.

Los parámetros empleados para ajustar las isotermas de adsorción se presentan en la Tabla 2. En el caso del coque de petróleo y los coques activados térmicamente, las isotermas se ajustaron mediante el modelo de Freundlich, ya que este es adecuado para describir sistemas heterogéneos con adsorción favorable [22]. Sin embargo, para el carbón activado, se empleó una versión modificada del modelo de Freundlich, incorporando un término de intercepto que mejora la representación del comportamiento a bajas concentraciones.

Tabla 2. Parámetros de los modelos de isotermas de adsorción de soluciones de fenol para las muestras estudiadas.

Freundlich					
	R ²	RMSE	Kf (mg g ⁻¹ (mg ⁻¹ L) ^{1/n})	n	q ₀ (mg g ⁻¹)
Coque de petróleo	0,9975	0,0084	0,008	1,2	-
Coque 45min/600°C	0,9915	0,0387	0,091	1,8	-
Coque 90min/600°C	0,9932	0,0651	0,143	1,7	-
Coque 45min/900°C	0,9936	0,3344	0,456	1,3	-
Coque 90min/900°C	0,9877	0,4559	0,501	1,3	-
Carbón activado*	0,9970	2,9980	26,923	3,3	13,70
Krishnamurti					
	R ²	RMSE	k ₁	k ₂ (L mg ⁻¹)	N ₀ (mg g ⁻¹)
KOH:Coque 2:1	0,9972	0,1115	26,35	0,089	3,70
KOH:Coque 4:1	0,9976	0,1508	22,37	0,108	5,08

Nota. El carbón activado se ajustó con un modelo empírico de Freundlich para isotermas tipo H. Ver ecuación (3).

Finalmente, los coques activados con KOH se ajustaron con el modelo de Krishnamurti ya que la activación química modificó el comportamiento de adsorción del coque de petróleo. Las isotermas correspondientes a las relaciones másicas 2:1 y 4:1 (KOH:Coque) adoptaron una forma tipo S, asociada a procesos cooperativos de adsorción en los que la afinidad del adsorbato aumenta progresivamente con la cobertura superficial, por lo tanto, no pueden describirse adecuadamente con los modelos de Freundlich o Langmuir [31]. Esto se generó debido a que la impregnación de KOH incrementó los grupos oxigenados, favoreciendo las interacciones fenol-fenol y la formación de puentes de hidrógeno favorecen la adsorción adicional, incrementando progresivamente la afinidad del adsorbato por la superficie [34].

El KOH:Coque 4:1 alcanzó una eficiencia de remoción de 20,7%, superior a la del KOH:Coque 2:1 (15,1%), lo que indica que el incremento en la relación KOH:Coque promueve una mayor densidad de sitios activos y porosidad efectiva. Sin embargo, el aumento en la concentración del agente químico presenta un límite práctico, ya que una excesiva agresividad del medio alcalino puede inducir colapso parcial de la estructura carbonosa o bloqueo de poros finos por residuos inorgánicos [35]. En consecuencia, se determinó que el adsorbente a partir del coque de petróleo con mejor desempeño en cuanto a su

capacidad de adsorción fue el del tratamiento térmico realizado a 900 °C durante 45 min (Coque 45min/900°C).

En la figura 2b se logra observar que este material presenta una pendiente mayor en comparación con el resto de los coques activados, y que la activación química tiene una eficiencia de remoción intermedia en comparación con los coques térmicos a 600°C y 900°C.

El carbón activado comercial mostró una isoterma tipo H, como se muestra en la figura 2a, la cual es típica de materiales con alta afinidad y estructura microporosa altamente desarrollada, con adsorción abrupta incluso a bajas concentraciones [31]. Su capacidad máxima ($q_{ex,max} = 100,2 \text{ mg g}^{-1}$) fue dos órdenes de magnitud superior a la de los coques activados y su eficiencia de remoción fue de 99%, reflejando la predominancia de sitios homogéneos de alta energía y afinidad entre el adsorbato y la superficie del adsorbente [31].

Desde el punto de vista operativo, las diferencias entre los materiales adsorbentes evaluados en este trabajo tienen implicaciones directas sobre la eficiencia a bajas concentraciones, que es el rango más relevante en aplicaciones de tratamiento de efluentes. Los coques activados térmicamente indican adsorción favorable, pero con saturación rápida, adecuada para concentraciones intermedias. Mientras que, las isotermas tipo H las cuales, aunque presentan una alta afinidad, y resultan útiles para procesos de purificación intensiva, presentan limitaciones en cuanto a la capacidad de regeneración del material debido a la fuerte retención del adsorbato [36]. Los resultados presentados en la Tabla 3 evidencian diferencias significativas en la cantidad de material adsorbente requerido para alcanzar la concentración objetivo de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de fenol en la solución con una concentración inicial de 90 mg L^{-1} . El coque de petróleo requirió de 225,4 kg para la adsorción, mientras que los tratamientos térmicos a 900°C redujeron esta cantidad hasta los 5-6 kg.

Tabla 3. Cantidad de material adsorbente para la adsorción de 1 m^3 de solución de fenol a 90 mg L^{-1} .

Material adsorbente	Masa (kg)
Coque de petróleo	26549
Carbón Activado	4,6
Coque 45min/600 °C	2179
Coque 90min/600 °C	1143
Coque 45min/900 °C	438
Coque 90min/ 900 °C	355
KOH:Coque 2:1	2420
KOH:Coque 4:1	1241

La distribución de los costos asociados a la producción y uso de los diferentes materiales adsorbentes evaluados, están discriminados por categoría (materia prima, energía, reactivos y disposición). Esta comparación permite identificar cuáles factores tienen mayor incidencia en el costo total de remoción de 90 mg g^{-1} de fenol en 1 m^3 de agua, considerando que se realiza un único ciclo de operación que consiste en la activación térmica y química únicamente para el coque del petróleo y la disposición de cada uno de los materiales adsorbentes una vez finalizado el proceso de adsorción de fenol tanto los materiales activados térmica y químicamente como el carbón activado comercial (ver figura 3).

Los costos asociados al escenario planteado, está dividido en 4 factores importantes: (1) el valor de la materia prima, en el caso del carbón activado de 55.000 COP/kg [37]; (2) el costo de la energía utilizada para la activación [37]; (3) el valor de los reactivos, KOH y una solución de HCl al 5% de 40.000 COP/kg y 1.100 COP/L respectivamente [37], implementados para la activación química; y (4) los costos de disposición para el carbón activado después de vida útil, incluyendo 326 COP/kg por el confinamiento en celdas de seguridad para materiales peligrosos, 850 COP/kg en costos de operación de disposición, y 231 COP/kg en costos de transporte [24].

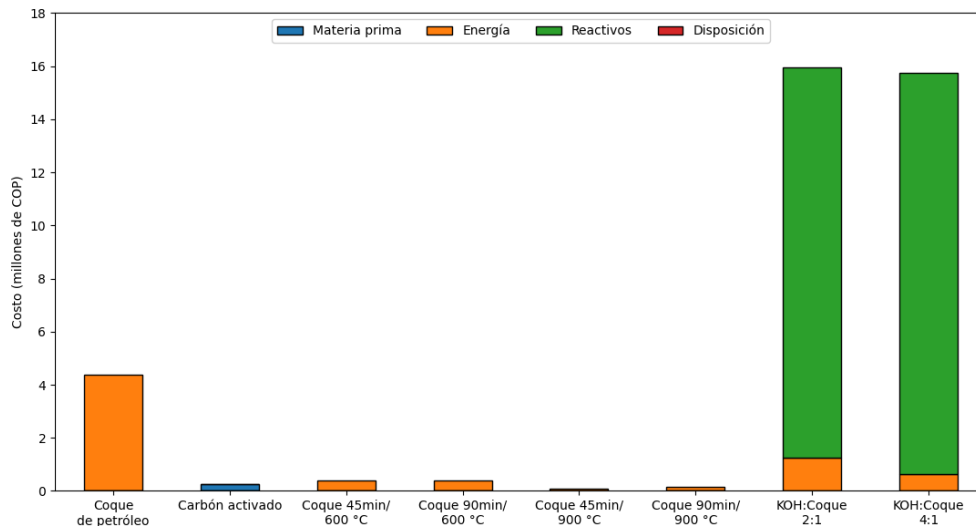


Figura 3. Distribución de costos de por tipo de material adsorbente para realizar una remoción de fenol de 1 m³ de soluciones a 90 mg g⁻¹ hasta una concentración inferior a 0,2 mg g⁻¹.

Para la evaluación de los costos del carbón activado se consideraron únicamente los costos de adquisición y disposición del material como se observa en la figura 3. El escenario más económico para el tratamiento de soluciones de fenol a 90 mg g⁻¹ corresponde al coque activado térmicamente a 900°C durante 45 min, el cual presenta un costo total cercano a ≈100 COP/L, siendo alrededor de 40 % más bajo que el coque activado a la misma temperatura durante 90 min. Esta diferencia se explica principalmente por la reducción del tiempo de activación, lo que disminuye el consumo energético y, en consecuencia, los costos asociados al uso de equipos eléctricos. A pesar de que el coque activado a 900°C y 45 min requiere aproximadamente cien veces más masa para tratar el mismo volumen de solución que el carbón activado comercial como se observa en la tabla 3, su costo total sigue siendo alrededor de un 60% menor, lo que lo posiciona como una alternativa económicamente favorable.

En contraste, el coque activado térmicamente a 600 °C, tanto a 45 como a 90 min, presenta una capacidad de adsorción inferior que obliga a aumentar la masa de adsorbente necesaria para tratar la solución. Este aumento genera mayores requerimientos energéticos, debido a que se necesitan más batches de activación, lo que incrementa el tiempo de uso de los equipos de tratamiento térmico. En consecuencia, los costos de energía pueden incrementarse hasta 4 veces respecto al Coque 45min/900 °C. Por otra parte, en los coques activados químicamente con KOH, el principal factor que determina el costo total es el uso de reactivos, los cuales representan cerca del 90% del gasto total, ya que a pesar de que su capacidad de adsorción es superior frente a la de los coques activados térmicamente a 600 °C, la cantidad de reactivos necesarios para la activación entre 1000 y 2000 kg de adsorbente eleva los costos totales significativamente. Por ello, aunque la activación química mejora la porosidad del material, su viabilidad económica resulta menos competitiva frente a la activación térmica a 900 °C y 45 min.

4. Conclusiones

En este estudio se demostró que el coque del petróleo es un precursor viable para el desarrollo de materiales adsorbentes orientados a la remoción de fenol en solución acuosa, alcanzando un desempeño técnico-económico comparable al del carbón activado comercial. Su aprovechamiento representa una alternativa de valorización de un subproducto de refinería, con potencial de aplicación en sistemas de tratamiento de efluentes industriales. El tratamiento térmico a 900°C favoreció el desarrollo de una microporosidad estable y una mayor densidad de sitios activos, lo cual se evidenció por el cambio en las isothermas, ya que sus curvas presentaban pendientes mayores. En contraste, los materiales tratados a 600°C mantuvieron isothermas tipo L, similares en forma a las obtenidas a 900°C, pero con pendientes menores, reflejando una capacidad de adsorción más limitada. Sin embargo, el tiempo de activación a 600°C presentó una mejora sobre la capacidad de adsorción, dado que extender el proceso de 45 a 90 min resultó en un incremento del 47%. En cuanto a la activación química, una relación másica de KOH:Coque de 4:1 incrementó la eficiencia de remoción hasta 20,7%, sin embargo, sigue siendo menor en un 50% que la del coque activado térmicamente a 45 min y 900°C.

El análisis económico evidenció que los costos de activación y disposición final no dependen exclusivamente de la eficiencia del proceso de adsorción, sino del balance global entre la capacidad de remoción del material y los recursos necesarios para su obtención. Aunque el coque activado químicamente presentó una eficiencia de remoción hasta 2 veces superior a la del coque activado térmicamente a 600 °C, la alta demanda de hidróxido de potasio y ácido clorhídrico en el proceso de impregnación, neutralización y lavado representa un incremento significativo en los costos operativos, elevando el costo total de solución tratada hasta aproximadamente 1200 COP/L. En consecuencia, a pesar de su mejor desempeño adsorbente, el coque químicamente activado resulta económicamente menos competitivo frente al material activado térmicamente, cuyo proceso es más simple, requiere menor tiempo de operación y conlleva menores gastos asociados a consumo de insumos y manejo de residuos. El coque activado térmicamente a 900 °C durante 45 min presentó el menor costo total para tratar 1 m³ de solución (≈ 100 COP/L), debido a su bajo consumo energético lo que lo hace el tratamiento más adecuado entre los evaluados.

La comparación entre el coque activado seleccionado y el carbón activado comercial mostró que, si bien este último presenta una capacidad de adsorción dos órdenes de magnitud superior (≈ 100 mg g⁻¹) y una eficiencia de remoción del 99%, su costo total para la remoción de fenol en soluciones de 90 mg L⁻¹ es aproximadamente un 60 % mayor. De esta forma, el coque activado térmicamente representa una alternativa atractiva en aplicaciones donde el costo de operación sea un factor prioritario. No obstante, los resultados obtenidos corresponden a condiciones de operación por lotes (batch) en los que no se tuvo en cuenta el costo de los equipos ni sus costos operativos. Factores como los equipos requeridos para realizar el procesos como bombas y columnas de adsorción, podrían modificar la viabilidad técnica y económica del proceso. Aunque la determinación de viabilidad económica definitiva del proceso requiere de un diseño conceptual del proceso, los resultados obtenidos en este trabajo indican un camino potencial para la aplicación del coque de petróleo con un alto valor agregado para procesos industriales.

5. Bibliografía

[1] J. Wu, V. Montes, L. D. Virla, y J. M. Hill, “Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH”, *FPT*, vol. 181, pp. 53-60, sep. 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.09.018.

[2] “Refinería de Cartagena busca usar el coque para mejorar suelos de bosques forestales”, *Ecopetrol*, 2025. [En línea].

Disponible en: <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/Home/es/noticias/detalle/refineria-de-cartagena-busca-usar-el-coque-para-mejorar-suelos-de-bosques-forestales>. [Consulta: oct. 2025].

- [3] X. Gao, X. Zhai, Z. Wang, F. Fu, y W. Li, “An Effective adsorption of phenol from aqueous solutions on activated semi-coke”, *J. Mater. Sci.*, vol. 50, pp. 4200–4208, mar. 2015, doi: 10.1007/s10853-015-8971-7.
- [4] R. Abreu, J. Perozo, C. Martínez y H. Morán, “Tratamiento de aguas residuales fenólicas de refinería por métodos electroquímicos”, *Multiciencias*, vol. 16, no. 3, pp. 239–247, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=90453464002>. [Consulta: oct. 2025].
- [5] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “Resolución 631 de 2015”. Alcaldía de Bogotá, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://www.alcaldiabogota.gov.co/sisjur/normas/Norma1.jsp?i=70346>. [Consulta: ago. 2025].
- [6] F. I. da Silva Aires, et al., “Advanced and prospects in phenol wastewater treatment technologies: unveiling opportunities and trends”, *Discov Water*, vol. 4, n. ° 1, abr. 2024, doi: 10.1007/s43832-024-00076-y.
- [7] S. Shokrollahzadeh, F. Azizmohseni, F. Golmohammad, H. Shokouhi, y F. Khademhaghighat, “Biodegradation potential and bacterial diversity of a petrochemical wastewater treatment plant in Iran”, *Bioresour. Technol.*, vol. 99, n.o 14, pp. 6127-6133, feb. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.12.034.
- [8] M. G. Valladares-Cisneros, C. V. Cárdenas, P. De la Cruz Burelo, y R. M. M. Alemán, “Adsorbentes no-convencionales, alternativas sustentables para el tratamiento de aguas residuales”, *Rev. ing. univ. Medellín*, vol. 16, n.o 31, pp. 55-73, dic. 2017, doi: 10.22395/rium.v16n31a3.
- [9] D. L. Novoa. “Análisis de alternativas de disposición para el aprovechamiento del coque de petróleo procedente de la unidad de flexicoking de la nueva refinería talará”. UNP. 2019. [Online]. Disponible en: <https://repositorio.unp.edu.pe/server/api/core/bitstreams/4154364b-ec8a-4b8f-87c3-3172e784bcd6/content>. [Consulta: ago. 2025].
- [10] Ecopetrol S.A., Especificación técnica del catálogo de productos: coque. Gestión Cadena de Suministro, Departamento de Medición y Contabilización de Hidrocarburos, Código GCS-ET-003, versión 2, 17 oct. 2023. [En línea]. Disponible en: <https://files.ecopetrol.com.co/web/esp/combustibles/petroquimicos/gcs-et-003.pdf>
- [11] Gobierno de México, “Lista de combustibles y sus poderes caloríficos 2021 que se considerarán para identificar a los usuarios con un patrón de alto consumo, así como los factores para determinar las equivalencias en términos de barriles equivalentes de petróleo contenido”, 26 feb. 2021. [En línea]. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/619062/Lista_Combustibles_2021_26feb2021.pdf. [Consulta: oct. 2025].
- [12] D. Coque. “La historia del coque de petróleo”. FasterCapital. Disponible: <https://fastercapital.com/es/tema/la-historia-del-coque-de-petr%C3%B3leo.html>. [Consulta: ago. 2024].
- [13] C. Small, Z. Hashisho, y A. C. Ulrich, “Preparation and characterization of activated carbon from oil sands coke”, *Fuel*, vol. 92, n.o 1, pp. 69-76, ago. 2011, doi:10.1016/j.fuel.2011.07.017
- [14] X. You et al., “Modification of coal gasification slag-based activated coke by KOH activation method and its adsorption performance on methyl orange.”, *Water Process Engvol.* 63, p. 105488, may. 2024, doi: 10.1016/j.jwpe.2024.105488.

- [15] A. T. Ordabaeva, Z. M. Muldakhmetov, A. M. Gazaliev, S. V. Kim, Z. S. Shaikenova, y M. G. Meiramov, “Production of Activated Carbon from Sifted Coke and Determination of Its Physicochemical Characteristics”, *Molecules*, vol. 28, n.o 15, p. 5661, jul. 2023, doi: 10.3390/molecules28155661.
- [16] S. Cardona-Gallo, “Reutilización y activación del coque de petróleo para remover metales en agua”, *Gest. Ambient.*, vol. 9, n.º 1, pp. 89–101, ene. 2006.
- [17] S. A. S. Ahmed, R. M. M. A. El-Enin, y Th. El-Nabarawy, “Adsorption properties of activated carbon prepared from pre-carbonized petroleum coke in the removal”, *Carbon Lett*, vol. 12, n.o 3, pp. 152-161, sep. 2011, doi: 10.5714/cl.2011.12.3.152.
- [18] L. M. Uribe, M. Esperanza López, y A. Giovanni González. “Activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmósfera inerte”, *Revista Colombiana de Materiales N.4*, pp. 25 – 40, abril de 2013.
- [19] M. Wu, et al., “Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods”, *Fuel*, vol. 84, n.o 14-15, pp. 1992-1997, abr. 2005, doi: 10.1016/j.fuel.2005.03.008.
- [20] W. A. L. Taborda y M. H. R. Moreano, “Determinación de compuestos fenólicos mediante microextracción con solvente bar usando HPLC-UV en muestras de aguas residuales contaminadas con vinazas”, *Scientia Chromatographica*, vol. 8, n.o 2, pp. 121-127, ene. 2016, doi: 10.4322/sc.2016.023.
- [21] J. E. López et al., “Adsorption of Cadmium Using Biochars Produced from Agro-Residues”, *Phys. Chem. C.*, vol. 124, n.o 27, pp. 14592-14602, jun. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c02216.
- [22] M. Vigdorowitsch, A. Pchelintsev, L. Tsygankova, y E. Tanygina, “Freundlich Isotherm: An Adsorption model complete framework”, *Appl. Sci.*, vol. 11, n.º 17, p. 8078, ago. 2021, doi: 10.3390/app11178078.
- [23] K. H. Chu, “Fitting a little-known isotherm equation to S-shaped adsorption equilibrium data”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 259, p. 118079, nov. 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118079.
- [24] Comunicación interna, Ecopetrol S.A., Cartagena, Colombia, comunicación personal, sep. 2025.
- [25] Empresas Públicas de Medellín E.S.P., “Tarifas y costo de energía eléctrica”. Empresas Públicas de Medellín E.S.P. [En línea]. Disponible: <https://www.epm.com.co/clientesyusuarios/energia/tarifas-energia/>. [Consulta: oct. 2025].
- [26] V. Montes y J. M. Hill, “Activated carbon production: Recycling KOH to minimize waste”, *Mater. Lett.*, vol. 220, pp. 238-240, mar. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.019.
- [27] W. Li *et al.*, “Ultrasound-assisted successive recovery of chemical activation agent and synthesis of high sulfur petroleum coke-based carbon anode with progressively improving performance K-ion storage”, *Appl. Energy*, vol. 348, p. 121567, jul. 2023, doi: 10.1016/j.apenergy.2023.121567.
- [28] G. A. García, “Estudio del comportamiento térmico del coque de petróleo y de sus mezclas con carbones bituminosos colombianos”, 2011. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/7590>
- [29] D. Rico, Y. Agámez, E. Romero, M. Á. Centeno, J. A. Odriozola, y J. De Jesús Díaz, “Colombian metallurgical coke as catalysts support of the direct coal liquefaction”, *Fuel*, vol. 255, p. 115748, jul. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115748.

- [30] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, “Adsorption Processes for Water Treatment and Purification”, 1st ed. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-58136-1. ISBN 978-3-319-58136-1 (eBook).
- [31] C. H. Giles, D. Smith, y A. Huitson, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical”, *Colloid Interface Sci.*, vol. 47, n.o 3, pp. 755-765, jun. 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5.
- [32] W. Qiao, S.-H. Yoon, y I. Mochida, “KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC”, *Energy & Fuels*, vol. 20, n.o 4, pp. 1680-1684, may. 2006, doi: 10.1021/ef050313l.
- [33] B. H. Hameed y A. A. Rahman, “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material”, *Hazard Mater.*, vol. 160, n.o 2-3, pp. 576-581, mar. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.028.
- [34] D. Zhang, J. Yin, J. Zhao, H. Zhu, y C. Wang, “Adsorption and removal of tetracycline from water by petroleum coke-derived highly porous activated carbon”, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 3, n.º 3, pp. 1504-1512, may. 2015, doi: 10.1016/j.jece.2015.05.
- [35] S. Li et al., “Investigation on pore structure regulation of activated carbon derived from sargassum and its application in supercapacitors”, *Sci. Rep.*, vol. 12, n.o 1, jun. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-14214-w.
- [36] C. Moreno-Castilla, “Adsorción de moléculas orgánicas de soluciones acuosas sobre materiales de carbono”, *Carbon*, vol. 42, n.o 1, pp. 83-94, nov. 2003, doi: 10.1016/j.carbon.2003.09.022.
- [37] Comunicación interna, Universidad EAFIT., Medellín, Colombia, comunicación personal, ago. 2025.