



Universidad de Oviedo

TRABAJO FIN DE MÁSTER

MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

Eliminación de carbamazepina de efluentes acuosos usando adsorbentes carbonosos de base magnética

por

Sergio Cañete Arias

Tutores:

Salvador Ordóñez García
Yolanda Patiño Menéndez

Oviedo, febrero de 2023

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron adsorbentes magnéticos con distinta fuente de carbono: glucosa, xilosa, furfural y 5-HMF, para su empleo en el estudio de la adsorción de carbamazepina como contaminante emergente modelo en corrientes acuosas, permitiendo la revalorización de la biomasa lignocelulósica. Además, al dotarlos de propiedades magnéticas, permite su fácil implementación en las plantas de tratamiento de aguas residuales dada la facilidad en la etapa de separación del adsorbente.

Se realizó la caracterización de los adsorbentes sintetizados, para poder justificar su comportamiento. Los adsorbentes se emplearon para ensayos de adsorción de carbamazepina, obteniendo las isothermas de adsorción, y con ello, las capacidades de adsorción. Las isothermas se ajustaron a los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich y se realizó su ajuste cinético de los perfiles de adsorción obtenidos. Por otro lado, se estudió el efecto de la variación en la cantidad de partículas de hierro empleadas en la síntesis de la glucosa y la xilosa, en las propiedades antes mencionadas, así como en la adsorción de carbamazepina.

La mayor capacidad de adsorción para las cuatro fuentes de carbono se obtiene con la xilosa (0,702 mg/g), el adsorbente con mayor volumen de mesoporos . Al aumentar la cantidad de hierro en la síntesis, se incrementa la capacidad de adsorción debido a modificaciones en las propiedades morfológicas, disminución de la microporosidad y aumento de la mesoporosidad. Al aumentar la mesoporosidad, aumentan los grupos funcionales superficiales disponibles para el proceso de adsorción, obteniéndose la máxima capacidad de adsorción con la xilosa 2Fe (1,277 mg/g). Los grupos carboxílicos presentes en los mesoporos son los responsables de la desprotonación del grupo amino de la carbamazepina, permitiendo así su adsorción. Las isothermas de adsorción se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich, obteniendo un mejor ajuste con el primero de ellos. A su vez se obtuvo que la adsorción sigue una cinética de pseudo-segundo orden ($r^2 > 0,91$).

En cuanto a las propiedades magnéticas, los adsorbentes presentan susceptibilidades magnéticas en el intervalo 3.94-5.65 emu/g, en función del porcentaje de fase cristalina, así como de la proporción de las distintas fases presentes (hierro elemental, wustita y magnetita), lo que permitiría su fácil separación. Se concluye, que es posible obtener adsorbentes carbonosos de base magnética para la eliminación de carbamazepina mediante un proceso de síntesis hidrotérmica.

EXECUTIVE SUMMARY

In this work, magnetic adsorbents with different carbon source: glucose, xylose, furfural and 5-HMF, were synthesised for use them in the study of the adsorption of carbamazepine as an emerging pollutant model in aqueous streams, allowing the revalorisation of lignocellulosic biomass. Furthermore, by providing them with magnetic properties, they can be easily implemented in wastewater treatment plants due to the ease of separation of the adsorbent.

The characterisation of the adsorbents was carried out in order to justify their behaviour. The adsorbents were used for carbamazepine adsorption tests, obtaining the adsorption isotherms, and thus, the adsorption capacities. The isotherms were fit to the Langmuir and Freundlich adsorption models and the kinetic adjustment of the adsorption profiles obtained was carried out. On the other hand, the effect of the variation in the amount of iron particles used in the synthesis of glucose and xylose on the aforementioned properties, as well as on carbamazepine adsorption, was studied.

The highest adsorption capacity for all four carbon sources is obtained with xylose (0.702 mg/g), the adsorbent with the highest mesopore volume. Increasing the amount of iron in the synthesis, the adsorption capacity increases due to changes in morphological properties, decrease in micropore volume and increase in mesopore volume. By increasing mesopore volume, the surface functional groups available for the adsorption process increase, obtaining the maximum adsorption capacity with xylose 2Fe (1,277 mg/g). The carboxylic groups present in the mesopores are responsible for the deprotonation of the amino group of carbamazepine, thus allowing its adsorption. The adsorption isotherms were adjusted to the Langmuir and Freundlich models, obtaining a better fit with the first of them. Moreover, it was obtained that the adsorption follows pseudo-second order kinetics ($r^2 > 0.91$).

Regarding the magnetic properties, the adsorbents present magnetic susceptibilities in the range 3.94-5.65 emu/g, depending on the percentage of crystalline phase, as well as the proportion of the different phases present (elemental iron, wüstite and magnetite), which would allow their easy separation. It is concluded that it is possible to obtain magnetic-based carbonaceous adsorbents for carbamazepine removal by means of a hydrothermal synthesis process.

ÍNDICE

1. OBJETO	1
2. CONSIDERACIONES BÁSICAS	4
2.1. Tipos de contaminantes presentes en el agua	4
2.2. Contaminantes emergentes	6
2.3 Carbamazepina como contaminante emergente	10
2.4. Métodos de eliminación de contaminantes emergentes	12
2.5. Tecnologías de adsorción para la eliminación de contaminantes emergentes	14
3. MATERIALES Y MÉTODOS	17
3.1. Compuestos químicos	18
3.2. Síntesis del adsorbente	20
3.2.1. Síntesis de las nanopartículas de hierro	20
3.2.2. Síntesis de las microesferas magnéticas de carbono poroso	21
3.3. Caracterización	22
3.3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	22
3.3.2. Adsorción-desorción con N ₂	23
3.3.3. Análisis termogravimétrico (TG)	23
3.3.4. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	24
3.3.5. Propiedades magnéticas	24
3.3.6. Difracción de rayos-X (DRX)	24
3.3.7. Desorción a temperatura programada (TPD)	25
3.3.8. Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa (DRIFT)	26
3.4. Ensayos de adsorción en modo discontinuo	26
3.4.1. Metodología experimental	26

3.4.2. Metodología analítica	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1. Caracterización de los adsorbentes	30
4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
4.1.2. Adsorción-desorción con N ₂	33
4.1.3. Análisis termogravimétrico (TG)	34
4.1.4. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	35
4.1.5. Propiedades magnéticas	37
4.1.6. Difracción de rayos-X (DRX)	38
4.1.7. Desorción a temperatura programada (TPD)	40
4.1.8. Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa (DRIFT)	45
4.2. Experimentos de adsorción	47
4.3. Modelos de adsorción	51
4.4. Cinética	53
5. CONCLUSIONES	57
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
7. APÉNDICES	67
A. Lista de símbolos	68
B. Otros	69

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1.	Tendencia temporal sobre el consumo de CBZ en el mundo	10
Figura 2.	Concentración máxima de CBZ detectada en las aguas subterráneas de varios países de Europa	11
Figura 3.	Resumen de las vías de entrada al ecosistema de la CBZ	12
Figura 4.	Esquema de obtención de las bases carbonosas a partir de lignocelulosa	16
Figura 5.	Esquema de síntesis de los adsorbentes magnéticos. a) síntesis de las partículas de hierro, b) síntesis de las partículas con la base carbonosa, c) síntesis adsorbente magnético d) detalle síntesis adsorbente magnético	21
Figura 6.	Equipo JEOL 6610LV disponible en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo	22
Figura 7.	Equipo empleado para la adsorción-desorción con nitrógeno	23
Figura 8.	Dispositivo experimental para el análisis termogravimétrico	24
Figura 9.	Equipo experimental para la desorción a temperatura programada	25
Figura 10.	Dispositivo experimental para espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa	26
Figura 11.	Baño termostático empleado para la adsorción	27
Figura 12.	HPLC Agilent-1200	28
Figura 13.	Cromatograma modelo donde se aprecia la elución de la CBZ	28
Figura 14.	Micrografías SEM de los adsorbentes sintetizados a partir de a) glucosa, b) glucosa 2Fe, c) xilosa, d) xilosa 2Fe, e) furfural, f) 5-HMF	31
Figura 15.	Isotermas de adsorción-desorción con nitrógeno, — xilosa, — glucosa, — 5-HMF, — furfural, — glucosa 2Fe y — xilosa 2Fe	33
Figura 16.	Análisis termogravimétrico para los distintos adsorbentes sintetizados a partir de: — xilosa, — glucosa, — 5-HMF, — furfural, — glucosa 2Fe y — xilosa 2Fe	34

Figura 17.	Ciclos de histéresis magnética: ● xilosa, ■ glucosa 2Fe, ● glucosa, ■ xilosa 2Fe, ● 5-HMF, ● furfural y ● partículas de hierro	37
Figura 18.	Difractograma de los distintos adsorbentes obtenidos a partir de a) xilosa, b) 5-HMF, c) xilosa 2Fe, d) furfural, e) glucosa 2Fe, f) glucosa, ↓ hierro elemental, ↓ magnetita, ↓ wustita	38
Figura 19.	Deconvolución espectro TPD: a) glucosa, b) xilosa, c) furfural, d) 5-HMF, e) glucosa 2Fe, f) xilosa 2Fe, 1) CO, 2) CO ₂ , — datos experimentales, — suma de los picos deconvolucionados, picos individuales	41
Figura 20.	Temperaturas de referencia para distintos grupos funcionales	43
Figura 21.	Espectros DRIFT de los adsorbentes sintetizados a partir de: a) xilosa, b) xilosa 2Fe, c) glucosa, d) glucosa 2Fe, e) furfural f) 5-HMF	45
Figura 22.	Isotermas de adsorción a 25°C para los distintos adsorbentes sintetizados a partir de, ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa	47
Figura 23.	Capacidad de adsorción frente a la superficie BET para los distintos adsorbentes estudiados, ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa, ⊕ glucosa 2Fe y ⊖ xilosa 2Fe	48
Figura 24.	Capacidad de adsorción frente a volumen de microporos para los distintos adsorbentes estudiados, ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa, ⊕ glucosa 2Fe y ⊖ xilosa 2Fe	48
Figura 25.	Capacidad de adsorción frente a volumen de microporos para los distintos adsorbentes estudiados, ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa, ⊕ glucosa 2Fe y ⊖ xilosa 2Fe	49
Figura 26.	Efecto de la cantidad de hierro en las isotermas de adsorción para adsorbentes sintetizados a partir de ● glucosa, ◆ xilosa, ⊕ glucosa 2Fe y ⊖ xilosa 2Fe.	50
Figura 27.	Ajustes a los modelos de isotermas de adsorción Langmuir (línea verde) y Freundlich (línea naranja) para los distintos adsorbentes sintetizados a partir de: a) xilosa, b) xilosa 2Fe, c) glucosa, d) glucosa 2Fe, e) furfural, f) 5-HMF	52

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1.	Propiedades físicas de la CBZ	18
Tabla 2.	Propiedades físicas de la glucosa	18
Tabla 3.	Propiedades físicas de la xilosa	19
Tabla 4.	Propiedades físicas del furfural	19
Tabla 5.	Propiedades físicas de la 5-HMF	20
Tabla 6.	Análisis EDX de los adsorbentes	32
Tabla 7.	Propiedades morfológicas de los adsorbentes sintetizados	33
Tabla 8.	Porcentaje en hierro y zinc en cada uno de los adsorbentes obtenidos por ICP-MS	35
Tabla 9.	Valores de susceptibilidad magnética para los distintos adsorbentes	37
Tabla 10.	Fases cristalográficas de las partículas de hierro presentes en los adsorbentes	39
Tabla 11.	Temperaturas de los picos para cada uno de los adsorbentes estudiados	42
Tabla 12.	Constantes de Langmuir y Freundlich para cada uno de los adsorbentes	53
Tabla 13.	Constantes cinéticas para 0,5 ppm	54
Tabla 14.	Constantes cinéticas para 1 ppm	54
Tabla 15.	Constantes cinéticas para 2 ppm	54
Tabla 16.	Constantes cinéticas para 3 ppm	55
Tabla 17.	Constantes cinéticas para 4 ppm	55
Tabla 18.	Constantes cinéticas para 5 ppm	55

1. OBJETO

Los estudios más recientes sobre la calidad de las aguas han revelado la presencia de nuevos contaminantes en concentraciones desde los ng/L hasta los µg/L, denominados contaminantes emergentes. Estos contaminantes tienen su origen en diferentes sectores industriales como: la industria de polímeros o de materiales de construcción, al emplear retardantes de llama bromados o parafinas cloradas; la industria agroquímica, debido al uso de pesticidas polares y/o sus metabolitos; industria farmacéutica al emplear compuestos perfluorados o fármacos, etc. La problemática con dichos contaminantes es que, en muchos casos, se desconoce los efectos adversos que pueden tener sobre los seres vivos y el medio ambiente, además, las técnicas de eliminación de estos compuestos actualmente son limitadas, ineficaces y costosas.

Dada la ineficacia de las plantas de tratamiento de aguas residuales en su eliminación, varios estudios han buscado diferentes alternativas de tratamiento, como pueden ser: biorreactores de membrana, procesos de coagulación/floculación, membranas tanto de nanofiltración como de osmosis inversa, tecnologías de adsorción y procesos de oxidación avanzada. No obstante, alguna de estas tecnologías supone un elevado coste debido a las modificaciones que se deben realizar en las actuales plantas de tratamiento de aguas residuales, para su implementación. Dentro de las distintas opciones una de las que se presenta como más prometedora, son las tecnologías de adsorción, donde existen numerosos estudios, empleando sobre todo adsorbentes carbonosos, como carbón activo o nanotubos de carbono. No obstante, la adsorción presenta un inconveniente, dado que se necesita una etapa de separación del adsorbente de la corriente tratada, la cual se dificulta con el empleo de adsorbentes tradicionales. Por todo ello, y teniendo en cuenta los resultados prometedores con adsorbentes carbonosos, surge como alternativa el empleo de adsorbentes magnéticos de base carbonosa, que permitan su separación.

Teniendo todo esto en cuenta, el objetivo de este trabajo es el estudio de diferentes adsorbentes magnéticos para la eliminación de carbamazepina (CBZ) de efluentes acuosos. Los adsorbentes que se estudiaron están compuestos por una base carbonosa que actuará como adsorbente, sintetizados sobre una base metálica para dotar al adsorbente de propiedades magnéticas. La base metálica que se empleó fueron partículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sintetizadas en el laboratorio, mientras que para la base carbonosa se estudiaron cuatro compuestos distintos: glucosa, xilosa, furfural y 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), seleccionados debido a que pueden ser obtenidos a partir de residuos de lignocelulosa permitiendo, por tanto, la revalorización de un residuo. A su vez, se estudió también el efecto de la cantidad de hierro empleada en la síntesis de los adsorbentes, tanto en cuanto a sus propiedades, como en lo referente a su capacidad de adsorción.

Este trabajo se realizó en la Universidad de Oviedo en el grupo de investigación de Catálisis, Reactores y Control (CRC), dentro de la línea de investigación que se centra en la eliminación de contaminantes emergentes mediante adsorción empleando materiales que provengan de una fuente renovable. Además, de dotar a dichos materiales con capacidad magnética, para permitir su uso en la práctica con facilidad, gracias a que no se requerirían grandes cambios en las plantas de tratamiento actuales.

Con el objetivo de conseguir sintetizar un adsorbente que permita la eliminación de carbamazepina, de corrientes acuosas y que además posea propiedades magnéticas que permitan su separación, se plantean los siguientes objetivos parciales que se mencionan a continuación:

- Revisión bibliográfica sobre los diversos compuestos que se pueden emplear como base carbonosa o como base magnética, además del estudio de diversos métodos de síntesis de los mismos.
- Síntesis de los adsorbentes: se preparan todos los adsorbentes en el laboratorio, que posteriormente serán caracterizados y empleados para la adsorción de carbamazepina.
- Caracterización física de los adsorbentes: se somete a los adsorbentes a una caracterización inicial exhaustiva, que incluirá la caracterización superficial mediante (SEM y BET), contenido en hierro y zinc (TG e ICP-MS), propiedades magnéticas (DRX y magnetismo)
- Caracterización química de los adsorbentes para conocer los grupos funcionales presentes sobre la superficie de los adsorbentes (TPD y DRIFT).
- Ensayos de adsorción: obtención de las isothermas de adsorción para cada uno de los adsorbentes sintetizados, comparando la capacidad de adsorción para los distintos adsorbentes. Además, mediante ensayos de adsorción, se estudia el efecto de la cantidad de hierro empleada en la capacidad de adsorción.
- Ajuste de las isothermas obtenidas a modelos de Langmuir y Freundlich, además del estudio cinético de la adsorción para todos los adsorbentes.
- Comprender las diferencias en la capacidad de adsorción mediante la caracterización física y química de los adsorbentes, para poder dar explicación a los resultados obtenidos.

2. CONSIDERACIONES BÁSICAS

El agua siempre ha sido considerada como un recurso renovable, pero limitado. Su escasez no es el único reto al que la sociedad se debe enfrentar, sino también a su calidad para que pueda ser consumida, debido a la alta contaminación causada por factores como: la industrialización, la agricultura y ganadería, la mala gestión de residuos, el estilo de vida moderno, la sobrepoblación, etc. Todo ello hace que la calidad de ésta empeore siendo un potencial peligro para la mayoría de la población (Singh *et al.* 2022).

Además, en los últimos años, debido a la mejora en las técnicas analíticas, se ha descubierto la presencia de nuevos contaminantes, denominados “contaminantes emergentes”. Esta problemática radica en que se desconoce en muchos casos las concentraciones permisibles o incluso los efectos adversos sobre los seres vivos y el medio ambiente.

2.1. Tipos de contaminantes presentes en el agua.

Los contaminantes presentes en el agua se pueden dividir en varias categorías tales como (Schweitzer y Noblet ,2018):

- Microorganismos patógenos:

Se engloban los diferentes tipos de bacterias, protozoos, virus y otros organismos capaces de transmitir enfermedades como el cólera, gastroenteritis, hepatitis, tifus, etc. Estas enfermedades son uno de los motivos principales en la muerte prematura, sobre todo en niños, en los países en vías de desarrollo. La principal vía de entrada al agua de estos patógenos es por medio de las heces y otros restos orgánicos de personas infectadas.

- Contaminantes orgánicos:

Muchas de las moléculas orgánicas como el petróleo, los detergentes, la gasolina, los disolventes, los plásticos, los plaguicidas, etc. Acaban en el agua y permanecen, en algunos casos, largos periodos de tiempo, esto ocasiona que tiendan a bioacumularse, porque al ser productos fabricados por el hombre, tienen unas estructuras moleculares complejas difíciles de degradar por los microorganismos. En la actualidad existen en torno a 100.000 compuestos orgánicos artificiales, de los cuales, tan solo alrededor de 50 presentan valores máximos de concentración en agua para consumo (Schweitzer y Noblet ,2018).

- Desechos orgánicos:

Son el conjunto de todos los residuos producidos por los seres humanos, ganado, etc. Se incluyen heces y cualquier otro material que pueda ser descompuesto por bacterias aeróbicas, es decir, en procesos donde se consuma oxígeno. Cuando se produce un exceso de estos residuos, la proliferación de las bacterias agota el oxígeno, provocando que esas

aguas sean inhabitables para peces y otros seres vivos que necesiten oxígeno. Para medir el grado de contaminación debido a desechos orgánicos se emplean los índices de cantidad de oxígeno disuelto en agua (OD), o la demanda biológica de oxígeno (DBO).

- Sedimentos y materiales suspendidos:

Muchas partículas del suelo que son arrastradas por el agua junto con otros materiales presentes en la suspensión son, en términos de masa total, la mayor fuente de contaminación del agua. Los sedimentos se van acumulando, provocando que puedan destruir los sitios de alimentación o desove de los peces, rellenar lagos o pantanos, obstruir canales, rías o puertos. Por otro lado, la turbidez ocasiona dificultades en la vida de algunos organismos.

- Sustancias químicas inorgánicas:

Se incluyen sales, ácidos y metales tóxicos como el plomo y el mercurio. Si su presencia en el agua es elevada pueden causar graves daños a los seres vivos, corroer equipos empleados para el tratamiento de aguas y disminuir los rendimientos agrícolas.

- Sustancias radiactivas:

En el agua pueden estar presentes isótopos radiactivos solubles debido a la actividad humana, como en el caso de las centrales nucleares, la minería, residuos médicos, o por la deposición atmosférica de pruebas con bombas nucleares. Estas sustancias se pueden ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, alcanzando concentraciones superiores en algunos tejidos vivos que las que tenían en el agua.

- Contaminación térmica:

El agua caliente liberada por procesos industriales o centrales de energía, en ocasiones, eleva la temperatura en los ríos o embalses, disminuyendo la capacidad del agua para contener oxígeno afectando a la vida de los organismos presentes.

2.2. Contaminantes emergentes

Investigaciones recientes sobre la calidad de las aguas mediante nuevos y más sensibles métodos de análisis han revelado la presencia de contaminantes, que tienen el potencial de causar efectos adversos en el medio ambiente o en la salud de las personas, en concentraciones desde los ngL^{-1} hasta los μgL^{-1} (Rodríguez *et al.* 2017). Se define como contaminante emergente aquellos compuestos de los cuales se sabe poco o nada acerca de su presencia e impacto en el medio ambiente, razón por la cual no han sido regulados previamente y que la disponibilidad de métodos para su eliminación sea nula o limitada. Otra particularidad es que, debido a su elevada producción y consumo, y en consecuencia a su

continua entrada en el medioambiente, no necesitan ser persistentes para ocasionar efectos adversos. (Barceló y López de Alda, 2008).

Como consecuencia del riesgo significativo que presentan estos contaminantes para el medio ambiente y la salud, surge el 2 de agosto de 1985 la Ley 25/1985, en donde se pone de manifiesto que el agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida y para el ejercicio de la inmensa mayoría de las actividades económica, irremplazable, no ampliable por la acción del hombre, vulnerable y susceptible de usos sucesivos. No obstante, fue derogada por la Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo en el 2000, para establecer un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, donde se establecen: las regiones ecológicas y tipos de masas de aguas; los indicadores de calidad para la clasificación del estado ecológico, el seguimiento del estado químico de las aguas a realizar; una lista indicativa de los principales contaminantes; valores límite de emisión y normas de calidad ambiental para vertidos de mercurio, cadmio, hexaclorociclohexano y sustancias peligrosas derivadas de la Directiva 76/464/CEE (Directiva 2000/60/CE). En 2008 se redacta el Real Decreto 817/2015, relativo a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, modificando la Directiva 2000/60/CE, que establece una lista de 45 contaminantes prioritarios y sus concentraciones máximas permitidas. También se incluye una lista propia de 16 sustancias denominada sustancias preferentes, donde se recogen contaminantes que presentan un riesgo significativo para las aguas (Real Decreto 817/2015). Debido a la detección de los contaminantes emergentes y a la creciente preocupación por sus efectos adversos en la salud, en 2013, se crea la lista de observación, integrada por el conjunto de sustancias cuya información disponible indique que pueden suponer un riesgo significativo para el medio acuático o a través de él, y que para las cuales, los datos de seguimiento son insuficientes. Esta lista establece una serie de contaminantes que deben ser analizados por los Estados Miembros, para enviar la información sobre dicho control a la Comisión Europea, que, con la información proporcionada, valora si dichos contaminantes deben incluirse en la lista de sustancias prioritarias. La Comisión Europea adopta actos de ejecución para elaborar y actualizar la lista de observación cada dos años, la última actualización se realizó en 2022 donde se incluyen compuestos como ofloxacina, octocrileno, benzofenona-3, etc., (MITECO, 2023).

Los contaminantes emergentes se pueden dividir en seis grupos según el Instituto de Investigaciones Química y Ambientales-CSIC de Barcelona en colaboración con la Universidad de Sevilla-Ministerio de Medio Ambiente en (Barceló y López de Alda, 2008):

- Retardantes de llama bromados

Entre los que destacan el tetrabromo bisfenol A, el hexabromociclododecano y los polibromodifeniléteres. Se emplean en una gran variedad de productos comerciales, así como aditivos o reactivos en una amplia variedad de polímeros. Además, se encuentran presentes en materiales de construcción o material electrónico. Presentan una producción a nivel mundial de 200.000 toneladas al año, y se emplean para la fabricación de productos comerciales tales como: pinturas, tejidos, aparatos eléctricos, muebles, plásticos, etc.

- Parafinas cloradas

Las parafinas cloradas son formulaciones industriales que consisten en mezclas de alcanos de cadena lineal policlorados, con cadenas hidrocarbonadas que varían entre los 10 y 30 carbonos, con porcentajes de cloro comprendidos en torno al 30 y 70 %. Estas mezclas se pueden clasificar comercialmente dependiendo de la longitud de la cadena de hidrocarburos. Son principalmente empleadas como aditivos en fluidos de corte, plastificantes, adhesivos, pinturas, industria automovilística etc. Su producción mundial de las distintas formulaciones industriales se estima entorno a las 300.000 toneladas al año. Además, debido a que son sustancias que no tienen un origen natural conocido suponen una gran amenaza.

- Pesticidas polares y metabolitos.

Son sustancias o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, repeler, mitigar o destruir plagas. Durante décadas se ha tenido conocimiento de presencia de pesticidas, en especial los apolares, gracias a las regulaciones a las que están sometidos: Sin embargo, en los últimos años han cobrado una mayor importancia sus metabolitos, productos de su degradación, que habían sido ignorados hasta la fecha.

- Compuestos perfluorados

Son sustancias químicas con cadena hidrofóbica lineal de carbonos completamente fluorados, unida a diversos grupos hidrofílicos. Los detergentes perfluorados son un ejemplo de compuesto empleados industrialmente cuyo uso ha sido empleado durante décadas por un gran número de industrias, y que, en la actualidad, se ha visto que se tratan de contaminantes muy peligrosos y ampliamente distribuidos por el medio ambiente. En especial destacan: el perfluorooctanato sulfonato empleado como detergente, refrigerante y polímero en preparados farmacéuticos, insecticidas, cosméticos, adhesivos, retardantes de llama, lubricantes, etc.; y el ácido perfluorooctanoico usado para la fabricación de fluoropolímeros y fluoroelastómeros, que se emplean en una gran variedad de productos comerciales tales como automóviles, tejidos, alfombras y recipientes alimentarios.

Estos compuestos se han detectado en sangre e hígado humanos a elevadas concentraciones de hasta $\mu\text{g/mL}$ de sangre, además de en hígado y grasa de animales, en aguas superficiales y subterráneas (Villagrasa *et al.* 2006).

- Drogas

Las drogas, entran a la red de aguas residuales como drogas inalteradas y/o sus metabolitos activos, por medio de la excreción humana después de su ingestión o debido a una eliminación accidental o deliberada de laboratorios clandestinos de drogas. La determinación de su concentración permite estudiar no solo el impacto que tienen las drogas y/o metabolitos, sino que también, es una herramienta indirecta para estimar los niveles de consumo en una zona (Gil *et al.* 2012). Existen pocos estudios realizados sobre la detección de drogas en las aguas, Petrovic *et.al.*, han realizado estudios centrándose en la cocaína, cannabis, opiáceos y estimulantes anfetamínicos (Petrovic *et.al.* 2008)

- Fármacos

De todos los subgrupos de contaminantes emergentes mencionados, los fármacos son los que suscitan una mayor preocupación y estudio, en particular tienen especial foco de atención los antibióticos.

Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70 debido a la identificación del ácido clofíbrico en aguas residuales en EE.-UU., que es el metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre. Sin embargo, no fue hasta principios de la década de los 90 en donde este tema resurgió con fuerza.

Entre los fármacos más prescritos por la medicina están los analgésicos/antiinflamatorios como el ibuprofeno y el diclofenaco, los antiepilépticos como la carbamazepina, los β -bloqueantes como el metoprolol y los antibióticos como la amoxicilina y el sulfanetoxazol. Aunque también se podrían añadir compuestos empleados en veterinaria, actividades como la ganadería, la avicultura y la acuicultura, debido a que su uso va en aumento. Según las propiedades fisicoquímicas de los fármacos, sus metabolitos, sus productos de degradación y de las características de los suelos, estas sustancias son capaces de alcanzar las aguas subterráneas y contaminarlas o bien quedar retenidas en el suelo e ir acumulándose, pudiendo afectar al ecosistema, y, por tanto, a los seres humanos mediante la cadena trófica.

Se han encontrado concentraciones de ng/L o $\mu\text{g/L}$ en aguas superficiales o en aguas subterráneas, mientras que en suelos y sedimentos alcanzan concentraciones de g/Kg . Sin

embargo, preocupan los hallazgos encontrados en aguas potables de compuestos como el ibuprofeno, el diclofenaco, el ácido clofibrico o la carbamazepina.

2.3. La carbamazepina como contaminante emergente

La carbamazepina (CBZ) es un medicamento anticonvulsivo y antiepiléptico empleado principalmente para la prevención y el control de la epilepsia. También se emplea en ocasiones como un agente psicotrópico para el tratamiento de la esquizofrenia, desordenes de bipolaridad, depresión, enfermedades mentales, la abstinencia de drogas y alcohol, trastornos de estrés postraumático y ciertos síndromes de dolor (Rajendran *et al.* 2018). Además, debido a que la atención sanitaria moderna depende en gran medida del consumo de medicamentos, se ha provocado un aumento en el consumo de éstos, con previsiones de crecimiento en los próximos años, produciendo como resultado un incremento de los residuos farmacéuticos. (Arganda, 2020). Además, el consumo de CBZ en el mundo es superior a las 1000 toneladas anuales y se estima que siga en crecimiento en los próximos años (Figura 1).

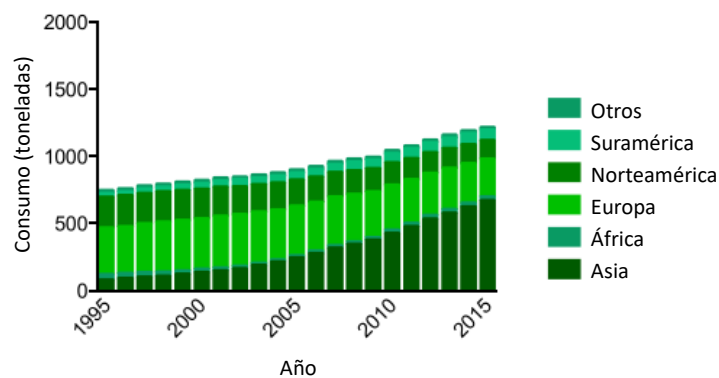


Figura 1. Tendencia temporal sobre el consumo de CBZ en el mundo (Oldenkamp *et al.* 2019)

Desde 2019 ya se ha detectado presencia de CBZ en varios países de Europa en las aguas subterráneas, véase Figura 2. 22 de los 39 estudios realizados, detectaron la presencia de CBZ lo que denota que los contaminantes emergentes son un problema real.

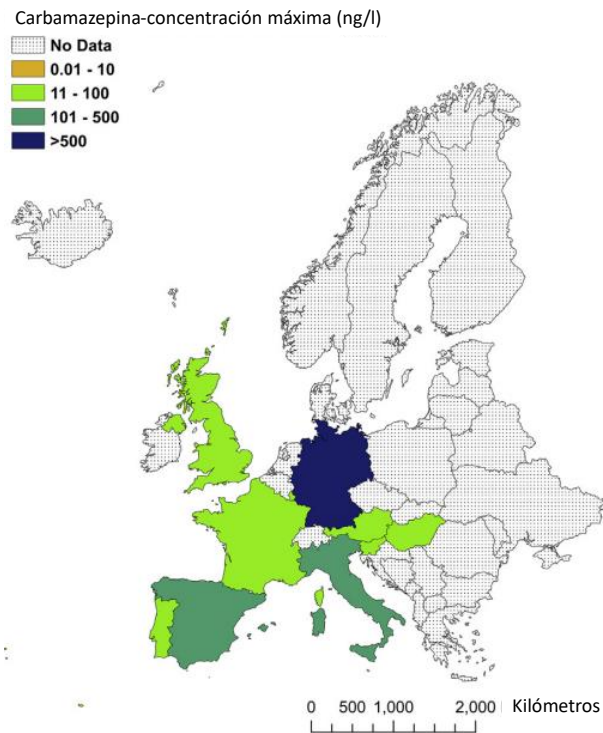


Figura 2. Concentración máxima de CBZ detectada en las aguas subterráneas de varios países de Europa (Bunting *et al.* 2021)

En concreto, se estima que alrededor del 28% de la CBZ producida acaba en las plantas de tratamiento (Hossman *et al.* 2019). Esto se debe en gran medida a que el cuerpo es capaz de metabolizar únicamente el 72% de la CBZ consumida mientras que el restante es excretado (Zhang *et al.* 2008). A esto hay que sumar la ineficacia de las actuales plantas de tratamiento de aguas residuales en la eliminación de fármacos (Rivera-Utrilla *et al.* 2013), teniendo la CBZ unas eficacias de eliminación en dichas plantas inferiores al 10% (Zhang *et al.* 2008). Esta vía como consecuencia se convierte en una de las principales vías de entrada al medio ambiente del contaminante (Jelie *et al.* 2011). Sin embargo, no es la única vía de entrada, existen otras posibles vías representadas en la Figura 3, como son, por un lado, el consumo humano, donde debido a una mala gestión de los residuos urbanos estos llegan a las aguas subterráneas. Por otro lado, la ineficacia de los sistemas de tratamiento de aguas, que ocasionan que estos contaminantes lleguen a las aguas subterráneas o a las superficiales. El empleo de aguas contaminadas para el regadío provoca que el sistema agrícola se vea también afectado ocasionando que toda la cadena trófica se vea afectada entrando en un bucle.

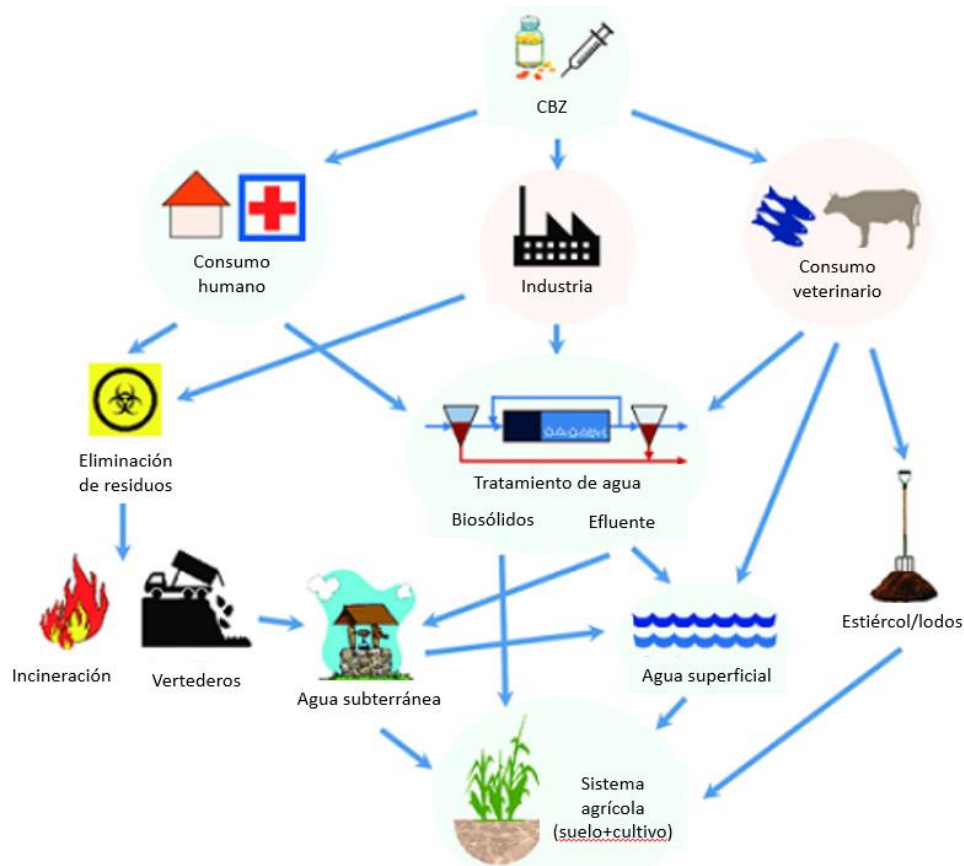


Figura 3. Resumen de las vías de entrada al ecosistema de la CBZ (Adaptada de Adeyanju *et al.* 2022)

Es por todo ello, que es necesario la implementación de un sistema terciario adicional que funcione como una etapa de refinamiento del efluente, para lograr la eliminación antes de que el contaminante pueda llegar al medio ambiente. Sin embargo, dicha operación supone un elevado coste, la generación de subproductos y la complejidad de la propia operación debido al uso de membranas de filtración o procesos de oxidación avanzada. (Pereira *et al.* 2020). También se debe tener cuenta que los volúmenes a tratar son muy elevados y con bajas concentraciones, lo que radica en una mayor complejidad para el diseño de los procesos de separación.

2.4. Métodos de eliminación de contaminantes emergentes

Las técnicas empleadas para el tratamiento de contaminantes emergentes pueden clasificarse en, tratamientos biológicos, tratamientos físico-químicos y tratamientos híbridos (Patiño *et al.*, 2014).

- Tratamiento biológico:

Son uno de los tratamientos principales en el tratamiento de contaminantes acuosos, pero su capacidad es limitada a la hora de eliminar contaminantes emergentes, eliminando

únicamente una parte de éstos (Petrovic *et al.*, 2002). En concreto, Narumiya *et al.*, realizaron estudios de eliminación de productos farmacéuticos mediante digestión anaerobia. De los 26 compuestos, en tan solo 5 se obtuvo una eliminación superior al 80%, en su mayoría la eliminación era inferior al 50%, llegando a ser incluso nula en tres de los compuestos estudiados, donde se encontraba presente la carbamazepina (Narumiya *et al.* 2013).

- Tecnologías híbridas:

Un ejemplo de estas tecnologías son el empleo de biorreactores de membrana y la combinación de estos con otros métodos de eliminación. Estos sistemas son eficaces en la eliminación de contaminantes orgánicos hidrófobos y fácilmente biodegradables, pero sus eficacias disminuyen si se trata de contaminantes hidrófilos y biológicamente persistentes.

Sipma *et al.*, compararon la eliminación de 30 compuestos farmacéuticos mediante lodos activos y biorreactores de membrana, en tan solo 4 de los casos se obtuvo una eficacia de eliminación mediante lodos superior a la obtenida mediante los biorreactores de membrana, donde, para la mitad de los compuestos, se obtuvieron retenciones de contaminante superiores al 70%. No obstante, el empleo de biorreactores de membrana resulta costoso debido al ensuciamiento de las propias membranas (Sipma *et al.* 2010).

También se pueden combinar este tratamiento con empleo de UV o con adsorción con carbón activo, pudiendo así mejorar de forma significativa la eliminación de compuestos de carácter hidrofílico y persistentes. Sin embargo, se aumenta la complejidad y el coste del proceso de tratamiento.

- Tratamientos físico-químicos:

Se han estudiado procesos como coagulación/floculación seguida de una sedimentación para el tratamiento de contaminantes emergentes. En el trabajo de Huerta-Fontela *et al.*, se observa que no se logra una eliminación significativa de los contaminantes. Estudió la eliminación de 35 productos farmacéuticos y hormonas, empleando alumbre como coagulante y policloruro de dialildimetil amonio como floculante. Donde observaron, que tan solo 8 de los compuestos estudiados obtuvieron un porcentaje de eliminación superior al 50%, mientras que, para el resto, su eficacia era inferior al 30% (Huerta-Fontela *et al.* 2011).

También se estudia el tratamiento mediante tecnologías de membranas, tanto de nanofiltración como de osmosis inversa, resultando ser eficaces para algunos microcontaminantes, ya que presentan buena retención para los compuestos orgánicos. Sin embargo, no presentan una retención completa de los compuestos, no presentando para ningún compuesto eficacias de eliminación superiores al 85%. (Kimura *et al.* 2004).

Por otro lado, procesos de adsorción son los más empleados para el tratamiento de aguas y en especial para contaminantes orgánicos. Los adsorbentes más empleados son los carbones activos, debido a que no generan productos tóxicos y poseen una elevada capacidad de adsorción, siendo en muchos casos, superiores al 85% (Estevinho *et al.* 2007, Rivera-Utrilla *et al.* 2013).

- Procesos de oxidación avanzada:

Los procesos de oxidación avanzada, han resultado ser eficaces para la oxidación de un gran número de compuestos orgánicos. La ozonización es el proceso sobre el que más estudios se han realizado, debido a su alto potencial de oxidación (Broséus *et al.* 2009). Es un proceso donde, por lo general, se obtienen eliminaciones superiores al 90%, sin embargo, la gran desventaja es el elevado coste del equipo y su mantenimiento, así como la energía que se necesita para el proceso (Homem y Santos, 2011).

Otro proceso estudiado es la oxidación mediante radiación ultravioleta visible, sin embargo, proporciona unas eficacias de eliminación del 30%. No obstante, se puede combinar con la ozonización llegando a tener hasta un 85% de eficacia al combinar ambas técnicas. Sin embargo, la complejidad y coste del proceso aumenta (Rivas *et al.* 2012).

2.5. Tecnologías de adsorción para la eliminación de contaminantes emergentes

La adsorción es una de las técnicas que mayor atención han recibido en estos años, en especial la adsorción con nanomateriales debido a que ofrece ventajas tales como: bajo coste, versatilidad, alta eficacia de eliminación, tiempos cortos de limpieza, la posibilidad de regeneración/reutilización del adsorbente, simplicidad, y la no generación de subproductos (Mashile *et al.* 2021).

El adsorbente más empleado en las plantas de tratamiento de agua es el carbón activo, sin embargo, su coste de producción es demasiado elevado para su aplicación a gran escala. Como una solución a este problema se plantea emplear otros compuestos que actúen como base carbonosa que sean más económicos, ya que se ha demostrado que el carbón activo en polvo tiene una alta eficacia de eliminación de fármacos, incluyendo la CBZ, la cual presenta una eliminación del 98% (Delgado *et al.* 2019).

No obstante, la integración de estos sistemas es aún limitado debido al pequeño tamaño de partícula dificultando su separación. Por lo general, el carbón activo agotado se recupera mediante técnicas como: coagulación-floculación, sedimentación, filtración ya sea con arena o mediante membranas, o con una combinación de estos métodos, lo que provoca que el proceso se encarezca. Además, se aumenta el tiempo de operación lo que impide la recuperación del carbón activo generando un nuevo residuo (Pereira *et al.* 2020).

Como solución a dicho problema se plantea la alternativa de emplear un adsorbente carbonoso magnético, siendo ésta una alternativa de bajo coste (Sophia y Lima, 2018). Además, debido a su alta superficie específica y estructura de poros permite que posea una alta adsorción de los compuestos dispersados o disueltos en el agua, con la ventaja, gracias a la posibilidad de emplear magnetismo para eliminar el adsorbente, de permitir una fácil recuperación con la posibilidad de poder regenerar el adsorbente (Luiz et al. 2002).

Se han estudiado otros adsorbentes a lo largo de los años para la eliminación de la CBZ, entre los que destacan carbones activos provenientes de diversas fuentes de carbono, tales como madera de pino, cáscaras de coco, corteza de palma (Adeyanju *et al.* 2022). Sin embargo, los adsorbentes anteriores presenta un inconveniente, dado que se necesita una etapa de separación del adsorbente de la corriente tratada, la cual se dificulta con el empleo de adsorbentes tradicionales. Por ello, surge como alternativa el empleo de adsorbentes magnéticos de base carbonosa para la eliminación de contaminantes emergentes. En la bibliografía se han estudiado diversas bases carbonosas tales como: compuestos de Cu-biocarbón a partir de la raíz de coliflor para la eliminación de diclofenaco ; microesferas magnéticas de carbono poroso para la eliminación de azul de metileno; carbón activo de base celulósica con óxidos de hierro magnéticos para la eliminación de CBZ; nanocompuesto magnético de quitosan para la eliminación de CBZ y nanopartículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 con b-ciclodextrina aminada para eliminación de CBZ, bisfenol-A y naproxen (Baghdadi *et al.* 2016, Ghosh *et al.* 2013, Liang 2020, Nezhadali *et al.* 2021, Pereira *et al.* 2020, Prudence y Nosizo 2021, Zhang *et al.* 2017). Por otro lado, también se han estudiado nanotubos de carbono, sin embargo, tienen el problema de que actualmente presentan un coste elevado lo que excluye la posibilidad de su aplicación a gran escala (Ebbesen, 1994 y Lerman *et al.* 2013)

Este trabajo se centra en el empleo de cuatro adsorbentes magnéticos de base carbonosa. Los precursores orgánicos elegidos son: glucosa, xilosa, furfural y 5-HMF. Se eligen de base carbonosa debido a que estos materiales tienen excelentes propiedades para ser usados como adsorbentes para la eliminación de compuestos aromáticos (Peralta *et al.* 2020). Además, estos compuestos se pueden obtener a través del aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica, mediante se fraccionamiento en celulosa y hemicelulosa, que tras ser despolimerizadas se obtiene glucosa y xilosa que, además, tras una deshidratación de estas, catalizada por ácidos se puede obtener las moléculas plataformas, furfural y 5-HMF respectivamente. (Zandvoort *et al.* 2013).

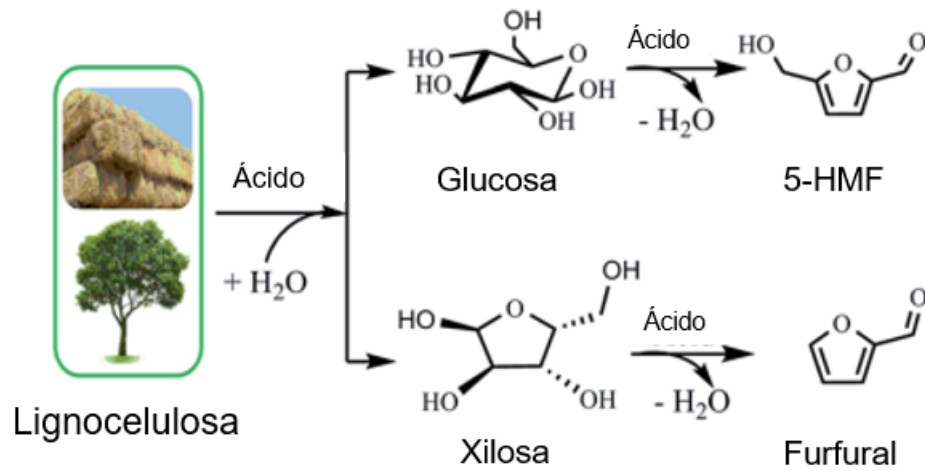


Figura 4. Esquema de obtención de las bases carbonosas a partir de lignocelulosa
(Adaptada de Wang *et al.* 2014)

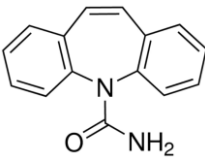
De forma, que este trabajo hace hincapié en el empleo de materias primas renovables, fomentando algunos de los principios de la química verde como: la prevención en la generación de residuos, síntesis química menos peligrosa, productos químicos seguros, minimizar el uso de disolventes, uso de materias primas renovables y empleo de productos químicos degradables (Anastas y Eghbali, 2009).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. COMPUESTOS QUÍMICOS

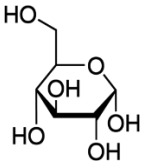
La CBZ empleada fue adquirida en Sigma-Aldrich las propiedades físicas del compuesto se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de la CBZ.

Nombre	Carbamazepina (CBZ)
Número CAS	298-46-4
Formula molecular	$C_{15}H_{12}N_2O$
Estructura molecular	
Peso molecular	236,27 g/mol
Punto de fusión	191-192 °C

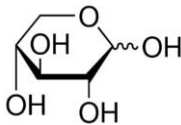
La glucosa empleada fue adquirida en Sigma-Aldrich las propiedades físicas del compuesto se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades físicas de la glucosa.

Nombre	D-(+)-glucosa
Número CAS	50-99-7
Formula molecular	$C_6H_{12}O_6$
Estructura molecular	
Peso molecular	180,16 g/mol
Punto de fusión	146 °C

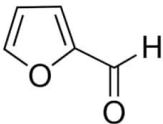
La xilosa empleada fue adquirida en Sigma-Aldrich las propiedades físicas del compuesto se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades físicas de la xilosa.

Nombre	D-(+)-Xilosa
Número CAS	58-86-6
Formula molecular	$C_5H_{10}O_5$
Estructura molecular	
Peso molecular	150,13 g/mol
Punto de fusión	142,4 °C

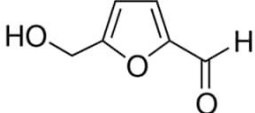
El furfural empleado fue adquirido en Sigma-Aldrich las propiedades físicas del compuesto se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades físicas del furfural.

Nombre	Furfural
Número CAS	98-01-1
Formula molecular	$C_5H_4O_2$
Estructura molecular	
Peso molecular	96,08 g/mol
Punto de fusión	-37 °C

El 5-HMF empleado fue adquirida en Sigma-Aldrich las propiedades físicas del compuesto se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades físicas de la 5-HMF.

Nombre	5-(Hidroximetil)furfural (5-HMF)
Número CAS	67-47-0
Formula molecular	$C_6H_6O_3$
Estructura molecular	
Peso molecular	126,11 g/mol
Punto de fusión	30-34 °C

También se emplea: sulfato de sodio, cloruro de hierro (III) anhídrido, etanol, ácido nítrico (68%), cloruro de zinc, ácido clorhídrico (37%) y acetonitrilo todos de VWR, fosfato de sodio monobásico de Sigma Aldrich y fosfato de sodio dibásico de Panreac.

3.2. SÍNTESIS DEL ADSORBENTE

El procedimiento para la preparación de los adsorbentes está basado en una modificación del método propuesto por Zhang *et al.* (Zhang *et al.* 2017):

3.2.1. Síntesis de las partículas de hierro

Las partículas se sintetizaron por el método hidrotérmico empleando cloruro de hierro (III) y sulfato de sodio como materias primas. Se prepara una disolución de 7,8 g/L de sulfato de sodio. Por otro lado, se prepara otra disolución de 40,5 g/L de cloruro de hierro (III) anhídrido, que posteriormente se sónica durante 15 minutos. Transcurrido este tiempo se realiza una mezcla de ambas disoluciones en una relación 25 ml Na_2SO_4 /100 mL $FeCl_3$, se agita y se sónica durante 30 min. Al finalizar, se introduce en un autoclave modelo Amar SS316, a 180°C durante 9 horas. Una vez enfriado hasta temperatura ambiente se filtra a vacío. El sólido obtenido se lava 5 veces con agua destilada y 5 veces con etanol y, por último, se deja secar en estufa a 60°C durante 6 horas.

3.2.2. Síntesis de las microesferas magnéticas de carbono poroso

Se pesa la cantidad de partículas obtenida, y cada 0,2 g de partículas se dispersan en 20 mL de una disolución de ácido nítrico (pH=3) y se lleva a agitación durante 30 min. Las partículas se dispersan en agua destilada, en una relación de 250 mL agua destilada/g de partículas, y se somete a sonicación durante 15 min. Transcurrido el tiempo, se añade 6,2 g ZnCl_2 /g partículas, que actuará como agente porogénico, y se selecciona la base carbonosa a emplear. Se añaden 9,9 g carbono /g partículas, y la disolución se sónica 30 min. La disolución precursora, se introduce en un autoclave durante 6 horas a 180 °C. El sólido negro obtenido se recupera mediante filtración y se lava con agua destilada y etanol, y se seca a 60 °C durante 6 horas.

El sólido seco, se somete a un tratamiento térmico en un horno tubular, calentando a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 700 °C, manteniendo esta temperatura durante 30 min bajo atmosfera inerte de helio con un flujo de 0,8 L/min.

Al sólido obtenido, por cada gramo, se le añaden 50 ml de ácido clorhídrico (pH=3) y se somete a ultrasonidos durante 30 minutos para eliminar el ZnO. Finalmente se lava el sólido con agua destilada hasta obtener un pH neutro en el sobrenadante y se seca a 60 °C durante 6 horas. Por último, el sólido se tamiza para obtener partículas de tamaño homogéneo entre 100-250 μm .

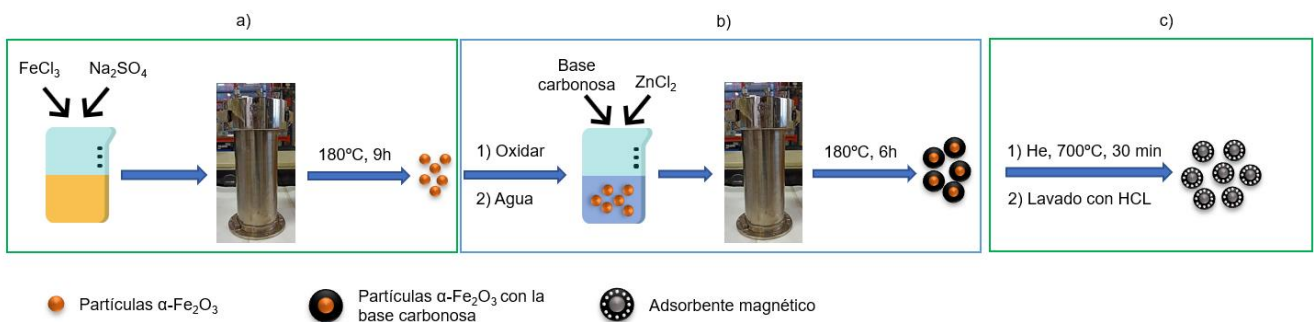


Figura 5. Esquema de síntesis de los adsorbentes magnéticos. a) síntesis de las partículas de hierro, b) síntesis de las partículas con la base carbonosa, c) síntesis adsorbente magnético (Adaptado de Zhang *et al.* 2016)

3.3. CARACTERIZACIÓN

Se emplean diversas técnicas de caracterización con el fin de caracterizar la estructura, la morfología, las propiedades magnéticas y la composición de los adsorbentes magnéticos frescos empleados en este trabajo.

3.3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microestructura y la morfología de los adsorbentes se observa mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) (Figura 6) empleando el equipo JEOL 6610LV equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) modelo INCA Energy 350, disponible en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. Esta técnica emplea electrones, emitidos por un filamento de wolframio, para generar una imagen tridimensional de la muestra, gracias a que la superficie de la muestra es barrida por el haz de electrones. Cuando el haz incide sobre la muestra, esta puede emitir distintos tipos de partículas (electrones o fotones) que son analizadas por el detector. Principalmente, estas partículas emitidas puede ser electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger y fotones con energías en el rango de los rayos X, estos últimos permiten la identificación de los elementos superficiales presentes en la muestra, gracias a que son característicos de los átomos.



Figura 6. Equipo JEOL 6610LV disponible en los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo

3.3.2. Adsorción-desorción con nitrógeno

La superficie específica de los adsorbentes (S_{BET}) y la porosidad se estudian mediante adsorción-desorción con nitrógeno (Figura 7) usando un ASAP 2020. Esta técnica se basa en la adsorción física no específica de un gas, en este caso nitrógeno, sobre la muestra, permitiendo así, obtener la superficie específica de la muestra calculada mediante la teoría Brunauer, Emmett y Teller (BET), además del volumen de poros obtenidos mediante la aplicación del modelo de Barret, Joyner y Halenda (B.J.H).



Figura 7. Equipo empleado para la adsorción-desorción con nitrógeno

3.3.3. Termogravimetría (TG)

La estabilidad térmica y masa remanente presente en los adsorbentes, se obtienen mediante termogravimetría (TG) (Figura 8) modelo Discovery TGA55 empleando aire como gas y calentando desde temperatura ambiente hasta los 700 °C con una rampa de 5 °C/min. Esta técnica registra de forma continua la masa de la muestra de estudio en función de la temperatura, permitiendo analizar la estabilidad térmica del material, así como el contenido en humedad o la composición porcentual de los elementos de la muestra, gracias a que se pueden identificar las diferentes etapas que tienen lugar durante la descomposición de la muestra.



Figura 8. Dispositivo experimental para el análisis termogravimétrico

3.3.4. Espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La determinación de la composición química a gran escala se empleó la técnica de espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) empleando un Agilent 7700x disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. Esta técnica se basa en la separación de los iones de la muestra, gracias a una fuente de ionización de plasma, en función de su relación carga/masa, permitiendo conocer y cuantificar la composición elemental inorgánica presente en la muestra.

3.3.5. Propiedades magnéticas

Se realiza un estudio de propiedades magnéticas mediante un magnetómetro de muestra vibrante a temperatura ambiente mediante el equipo EV9 VSM acoplado a la opción EV1-LNA disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo (Campus de Mieres). Esta técnica permite medir el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar las propiedades magnéticas a partir de la ley de inducción de Faraday.

3.3.6. Difracción de rayos X (DRX)

Para el estudio de las fases cristalinas de las partículas de hierro, presentes en los adsorbentes, se emplea difracción de rayos X (DRX) empleando un Philips X'Pert disponible en los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. Dicho equipo está instalado en configuración Bragg-Brentano y movimiento Omega-2Theta (muestra-detector), siendo los rayos X emitidos por un tubo cerámico de rayos X de Cu de foco fino. La colimación de dicha radiación en el plano ecuatorial se realiza por rendijas automáticas de apertura variable con una longitud irradiada de 10 mm mientras que la divergencia axial es limitada por rendijas Soller de apertura 0.04 rad. La monocromatización de la radiación dispersada al doblete K α

del Cu $\lambda = 5418.1 \text{ \AA}$ se logra gracias a un monocromador situado en el brazo secundario justo antes del detector lineal X'celerator, con longitud activa de 2.122° , que registra el diagrama de difracción de polvo. Los diagramas de difracción de polvo se han registrado en un barrido continuo a la velocidad angular constante de $0.02^\circ/\text{s}$, registrando las cuentas difractadas sobre el rango angular entre 15 y $90^\circ 2\theta$, siendo el paso entre medidas de 0.03342° y el tiempo de conteo de 500s .

Esta técnica permite la caracterización de las distintas fases cristalinas presentes en las muestras, mediante las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática alcanza un compuesto cristalino. Cuando la longitud de onda es de magnitud similar a la distancia interatómica, da lugar a un haz difractado, cuya intensidad depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes, permitiendo de este modo, obtener un espectro de difracción propio de cada átomo.

3.3.7. Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Para estudiar los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes se emplea Desorción a Temperatura Programada (TPD) (Figura 9) en un Micromeritics TPD/TPR 2900 acoplado a un espectrómetro de masas modelo Pfeiffer Vacuum Omnistar. 50 mg de muestra se calientan a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de helio de 20 mL/min durante media hora para eliminar cualquier compuesto fisisorbido en la superficie. A continuación, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se aumenta la temperatura hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$. A medida que se aumenta la temperatura se produce la desorción de los grupos funcionales superficiales en CO o CO_2 , esta temperatura de desorción es característica de cada grupo funcional.

La señal obtenida mediante el equipo corresponde a la suma de las contribuciones de varios picos. Para analizarlos se emplea la herramienta informática OriginPro 8. Considerando que los picos obtenidos son de tipo gaussiano, se realiza la deconvolución de la envolvente para obtener los picos individuales, para así, poder asignar cada pico de CO o CO_2 con un grupo funcional.



Figura 9. Equipo experimental para la desorción a temperatura programada

3.3.8. Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa (DRIFT)

Para corroborar dichos grupos funcionales se emplea espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa (DRIFT) (Figura 10) empleando un Thermo Nicolet Nexus FTIR, equipado con un Smart Collector Accessory y un detector MCT/A. Se realizan 128 escáneres con una resolución de 2 cm^{-1} , las muestras se pretratan a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en flujo de helio de 20 mL/min . Esta técnica se basa en recoger la radiación reflejada en todas direcciones por superficies rugosas, empleando radiación infrarroja y la transformación de Fourier para la obtención de espectros.



Figura 10. Dispositivo experimental para espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa

3.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN EN MODO DISCONTINUO

3.4.1 Metodología experimental

Para los ensayos de adsorción de los distintos adsorbentes, se introducen en botes de vidrio 75 mg de adsorbente por cada 50 ml de disolución de distintas concentraciones de CBZ $0,5, 1, 2, 3, 4$ y 5 ppm . Las muestras se introducen en un baño termostático de agua (Figura 11), para mantener la temperatura constante a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se somete a una agitación de 100 o.p.m. durante 8 horas tomando muestras del sobrenadante cada hora. Previo al análisis de las muestras, éstas se filtran empleando un filtro de jeringa de Nylon de $0,22\text{ }\mu\text{m}$ de BRANCHIA.



Figura 11. Baño termostático empleado para la adsorción

3.4.2 Metodología analítica

La concentración de CBZ se determinó mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) mediante el equipo Agilent-1200 (Figura 12). Esta técnica se basa en la retención selectiva de los componentes de una mezcla al pasar sobre un soporte específico, utilizando una presión elevada para forzar a la fase móvil (disolvente que pasa a través de la columna) a pasar por una fase estacionaria (columna fija que contiene partículas sólidas o un líquido viscoso). De esta forma, aquellos solutos que tengan una interacción más fuerte con la fase estacionaria, tendrán tiempos de retención mayores a aquellos solutos que presenten una menor afinidad.

Además, el equipo consta de un desgasificador para eliminar burbujas que puedan estar presentes en la fase móvil, un sistema de inyección de muestras, una columna en el interior de un horno para permitir el control de temperatura a la cual se produce la elución, un detector tanto de índice de refracción como de ultravioleta visible (UV) y una bomba peristáltica.

Como fase estacionaria se emplea una columna comercial extended-C18. Para analizar las muestras se emplea un detector de UV-vis a 210 nm. Como fase móvil se emplea una disolución de 1L de agua mili-Q que contiene una relación 0,136 g de fosfato de sodio monobásico y una relación de 0,839 g de fosfato de sodio dibásico por cada litro de esta disolución se añade una relación 3:7 L de acetonitrilo/ L de disolución a disolución resultante, de la mezcla de ambas, se ajusta a pH 7 con ácido fosfórico. Se inyectan 20 μL de muestra y la temperatura del horno se fija en 25 $^{\circ}\text{C}$.



Figura 12. HPLC Agilent-1200

En la Figura 13 se muestra un cromatograma tipo, donde puede verse el pico correspondiente a la carbamazepina, obtenido a un tiempo de retención de X min. Para relacionar el área de pico obtenida en el HPLC, con la concentración de las muestras, se realiza un calibrado empleando 9 patrones de 0,5; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 15 y 20 ppm. Una vez que se dispone de dicho calibrado, es posible determinar la concentración de CBZ en función del área de pico obtenida.

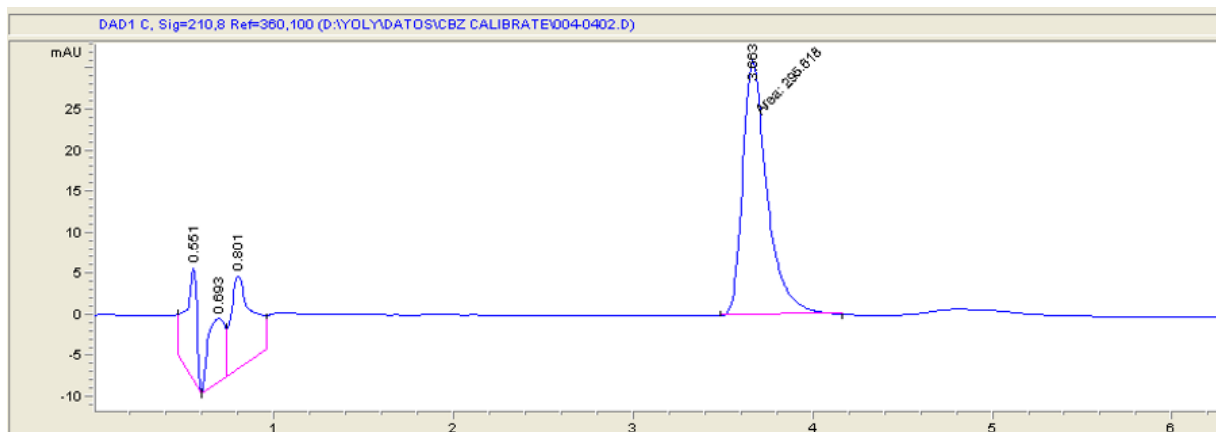


Figura 13. Cromatograma modelo donde se aprecia la elución de la CBZ

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

4.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de la morfología de los adsorbentes, se obtuvieron imágenes SEM a distintos aumentos, las cuales pueden verse en el apartado de Apéndices B.1. (Figuras I-XII). Además, mediante un detector de rayos X se realizan análisis puntuales en distintos puntos de la superficie de los adsorbentes, de los elementos mayoritarios presentes para conocer la homogeneidad de estos.

En la Figura 14 pueden verse las imágenes SEM para cada uno de los adsorbentes a 500 aumentos (x500). Puede observarse los adsorbentes como estructuras esféricas agregadas con un tamaño uniforme (zona 1). La composición elemental de dichas esferas se comprobó mediante análisis EDX (Tabla 6), estando formadas principalmente por carbono, con cierto contenido en hierro; lo que confirma que el carbono se deposita sobre las partículas magnéticas. Dichas esferas no presentan contenido en Zn, por lo que se consigue su total eliminación en la etapa correspondiente de lavado en el proceso de síntesis de los adsorbentes. Por otro lado, se confirma mediante el análisis EDX (Tabla 6) zonas ricas en hierro (zonas más claras en la imagen), donde apenas se ha depositado carbono sobre la base magnética (zona 2). Además, en estas zonas se encuentra presencia de zinc que no se logra eliminar adecuadamente en la etapa de lavado, ocasionando que el material no sea completamente homogéneo. Esta morfología se observa en todos los adsorbentes sintetizados. Hay que destacar que la morfología y análisis elemental son similares para todos los adsorbentes.

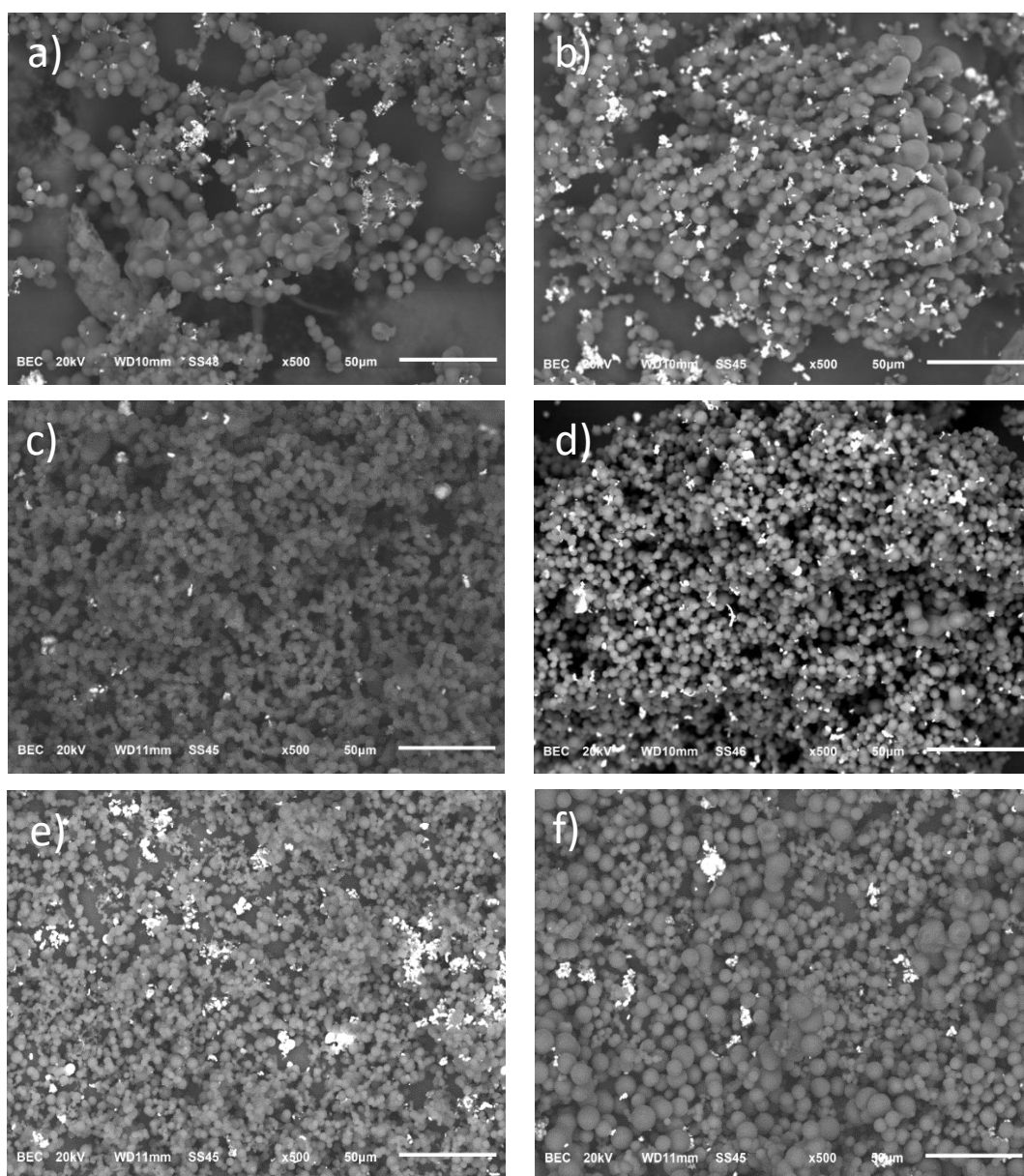


Figura 14. Micrografías SEM de los adsorbentes sintetizados a partir de: a) glucosa, b) glucosa 2Fe, c) xilosa, d) xilosa 2Fe, e) furfural, f) 5-HMF

Tabla 6. Análisis EDX de los adsorbentes

Precursor		C	O	S	Fe	Zn
Glucosa	Zona 1	90,82	8,69	-	0,49	-
	Zona 2	48,33	14,41	0,34	36,04	0,89
Glucosa 2Fe	Zona 1	93,64	5,21	-	1,16	--
	Zona 2	41,23	20,14	0,15	36,92	0,28
Xilosa	Zona 1	88,18	10,36	-	1,45	-
	Zona 2	44,82	12,51	-	41,54	-
Xilosa 2Fe	Zona 1	87,72	8,95	-	10,01	-
	Zona 2	46,60	3,56	0,42	46,38	3,03
Furfural	Zona 1	93,30	6,42	-	0,28	-
	Zona 2	44,72	10,60	0,32	43,56	0,80
5-HMF	Zona 1	92,67	7,20	-	0,38	-
	Zona 2	30,73	30,21	0,69	36,69	1,68

Comparando los adsorbentes obtenidos con el trabajo realizado por Zhang *et al.*, donde se sintetizaba el adsorbente magnético con glucosa como fuente de carbono, se observa que la morfología es muy similar (Zhang *et al.* 2016). Sin embargo, se discrepa en que se aprecia una mayor acumulación de zonas ricas en hierro y zinc en este estudio, lo que podría ser debido a la modificación en la cantidad de agua añadida en el proceso de síntesis que hace que esos cúmulos estén menos distribuidos y tiendan a aglomerarse, impidiendo que en el proceso de lavado de zinc sean eliminados.

Por otro lado, la presencia de oxígeno en la zona 1 se puede atribuir a grupos funcionales superficiales (Nielsen *et al.* 2014). Por tanto, una mayor presencia de oxígeno en esta zona implica una mayor cantidad de grupos funcionales, que podría permitir una mejor capacidad de adsorción. No obstante, la adsorción no dependería exclusivamente de dichos grupos funcionales, sino que también hay que tener en cuenta las propiedades morfológicas de los adsorbentes.

4.1.2. Adsorción-desorción con N₂

Las isothermas de adsorción-desorción con N₂, de los 6 adsorbentes se muestran en la Figura 15 y los resultados numéricos obtenidos se encuentran en la Tabla 7.

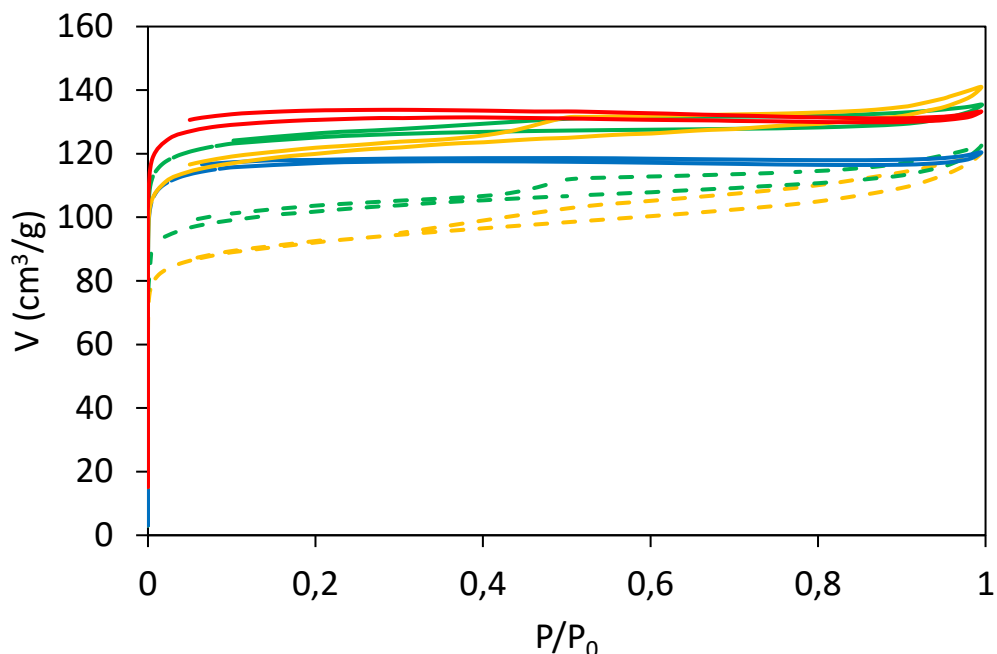


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción con nitrógeno, — xilosa, — glucosa, — 5-HMF, — furfural, - - - glucosa 2Fe y - - - xilosa 2Fe

Tabla 7. Propiedades morfológicas de los adsorbentes sintetizados

Precursor	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
Glucosa	383.41	0.173	0.019
Glucosa 2Fe	305.10	0.132	0.039
Xilosa	364.44	0.158	0.039
Xilosa 2Fe	309.79	0.113	0.052
5-HMF	387.90	0.188	0.006
Furfural	357.05	0.166	0.006

Se puede observar cómo no existen diferencias significativas entre la S_{BET} de los adsorbentes sintetizados con la misma cantidad de hierro. Sin embargo, al emplear el doble de hierro en el proceso de síntesis, se observa una disminución de la S_{BET}, siendo esta del 20% y 15% para los adsorbentes obtenidos a partir de la glucosa y la xilosa, respectivamente. La S_{BET} considerando todos los adsorbentes, sigue el orden: 5- HMF> glucosa> xilosa>

furfural> xilosa 2Fe> glucosa 2Fe. También se observan diferencias con respecto al volumen de microporos (V_{micro}) y el volumen de mesoporos (V_{meso}), con una disminución del primero en torno al 25% para los adsorbentes cuyo promotor era glucosa y xilosa. En el caso del V_{meso} , éste se duplica para la glucosa, mientras que para la xilosa el valor obtenido con el doble de hierro, es 1.4 veces el inicial. Si tenemos en cuenta todos los adsorbentes, el orden obtenido para V_{micro} y V_{meso} es 5-HMF> glucosa> furfural> xilosa> glucosa 2Fe> xilosa 2Fe y xilosa 2Fe>glucosa 2Fe> xilosa> glucosa> furfural> 5-HMF, respectivamente. Estas variaciones obtenidas en las propiedades morfológicas, en función de la cantidad de partículas de hierro empleadas en la síntesis del adsorbente, demuestra que, aunque las partículas de hierro en principio, no participan en la adsorción, sí que modifican la morfología de los adsorbentes (Liu *et al.* 2018; Zhang *et al.* 2019).

4.1.3. Análisis termogravimétrico (TG)

Con el fin de realizar un estudio de descomposición del adsorbente se realiza el análisis termogravimétrico (TG) de los materiales sintetizados en presencia de aire, véase Figura 16. Esto permitirá, además, conocer el porcentaje de masa remanente de los adsorbentes, que podrá ser atribuido preferencialmente a la presencia de hierro y zinc.

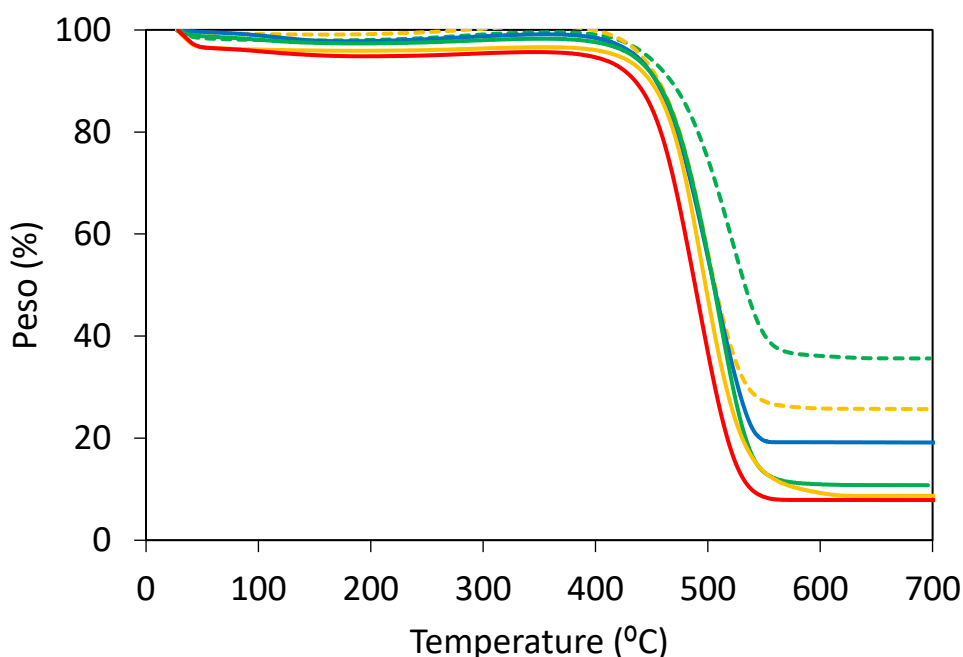


Figura 16. Análisis termogravimétrico para los distintos adsorbentes sintetizados a partir de:

— xilosa, — glucosa, — 5-HMF, — furfural, - - glucosa 2Fe y - - xilosa 2Fe

En la Figura 16 se observa un leve descenso de masa de entre el 2,3% al 4,8% a los 30 °C que finaliza en los 150 °C debido a la humedad presente en los sólidos. Por otro lado,

se produce un pequeño incremento de masa entre los 200-400 °C debido a la adsorción de oxígeno (Zhang *et al.* 2016). A continuación, en los 400 °C comienza la mayor pérdida de masa ocasionada por la quema del carbono presente en los adsorbentes. En cuanto al remanente obtenido tras la descomposición térmica, se observa cómo, en aquellos materiales en los que se les ha añadido una mayor cantidad de hierro, presentan una masa remanente superior a los que tienen una cantidad estándar del mismo, resultado esperable. Cabe destacar que el adsorbente obtenido a partir del furfural, pese a que debería tener una masa remanente de en torno al 10%, tiene un porcentaje superior al resto; esto puede ser debido a errores experimentales a la hora de preparar el adsorbente, o incluso, a que debido a que el material presente dos zonas distintas, como se pudo observar en las imágenes del SEM en el apartado 4.1.1., a la hora de tomar muestra para el análisis, esta contuviese una mayor cantidad de hierro y zinc de lo normal y por eso dicha discrepancia. Del mismo modo se podría explicar la discrepancia entre los adsorbentes obtenidos a partir de xilosa 2Fe y de glucosa 2Fe que pese a que tendrían que salir con la misma cantidad de masa remanente, se obtiene un porcentaje superior en la glucosa 2Fe. No obstante, estas discrepancias podrían no deberse a errores experimentales, sino a una posible formación de huminas. Para intentar corroborar dicha hipótesis se realiza una espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

4.1.4. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

Para corroborar los datos obtenidos mediante la TG se realiza un análisis elemental mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para hallar y cuantificar la cantidad de hierro y zinc presentes en las muestras, y poder además determinar, si hay o no una posible formación de huminas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Porcentaje en hierro y zinc en cada uno de los adsorbentes obtenidos por ICP-MS

Precursor	%Fe	%Zn
Glucosa	4,4	0,05
Glucosa 2Fe	13,0	0,29
Xilosa	5,9	0,05
Xilosa 2Fe	8,5	0,30
Furfural	20,0	0,42
5-MHF	5,0	0,04

A la vista de los resultados, se verifica que una mayor presencia en hierro implica una mayor presencia de zinc, esto es debido, a los cúmulos vistos mediante el SEM de hierro sin apenas carbono depositado, que tras el lavado ácido no se consigue eliminar completamente el zinc presente en ellos.

Comparando con la TG realizada, se obtienen que aquellos materiales con un mayor porcentaje de remanente presentan más porcentaje de hierro y zinc, siendo el orden similar al obtenido en la TG. Sin embargo, la suma del contenido de hierro y zinc obtenidos mediante ICP-MS no concuerda con el porcentaje de remanente obtenido mediante la TG, siendo este porcentaje, superior en todos los casos, a excepción del adsorbente obtenido a partir de furfural, mediante la TG, con discrepancias de hasta 2,67 veces para el caso de la glucosa 2Fe. Esto puede ser debido a una posible formación de huminas, tal y como se sugirió en el apartado 4.1.3. Las huminas son oligómeros orgánicos, heterogéneos y polidispersos, cuya estructura molecular es, en gran parte, desconocida, pero de elevada masa molecular. Estas huminas se pueden formar en procesos de polimerización de bioproductos como son el caso de la glucosa, la xilosa, el furfural y el 5-HMF. Su formación se produce en un medio fuertemente ácido y a elevadas temperaturas (Zandvoort *et al.* 2013). Dado que en la síntesis de las microesferas magnéticas de carbono poroso (apartado 3.2.2) se alcanzan dichas condiciones (pH 2.64 y 180°C), se sospecha, que puede existir una formación de huminas que explique estas discrepancias en los datos obtenidos mediante la TG e ICP-MS, siendo esta formación, especialmente notable en el caso de la glucosa 2Fe. Sin embargo, el adsorbente sintetizado con furfural tendría una formación de huminas despreciable, ya que las discrepancias entre la masa remanente y el porcentaje en hierro y zinc es inferior a un 6,6%.

4.1.5. Propiedades magnéticas

Para el estudio de las propiedades magnéticas de los adsorbentes se realiza un análisis de la susceptibilidad magnética que presentan los distintos adsorbentes, véase Figura 17.

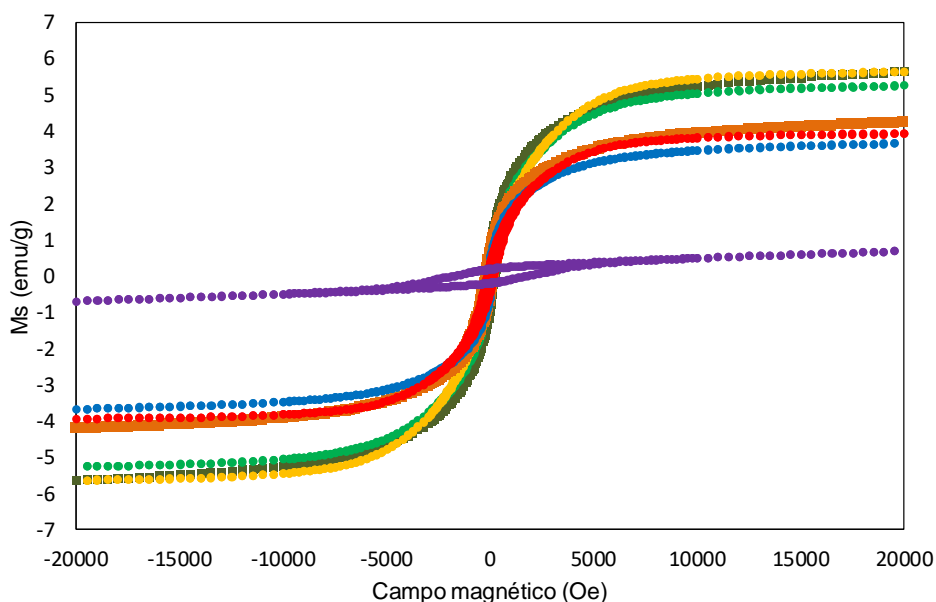


Figura 17. Ciclos de histéresis magnética, ● xilosa, ■ glucosa 2Fe, ● glucosa, ■ xilosa 2Fe, ● 5-HMF, ● furfural y ● partículas de hierro

Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 9

Tabla 9. Valores de susceptibilidad magnética para los distintos adsorbentes

Promotor	Ms (emu/g)
Xilosa	5,64
Glucosa	5,27
Xilosa 2Fe	4,23
Glucosa 2Fe	5,65
Furfural	3,67
5-HMF	3,94
α -Fe ₂ O ₃	0,69

Se puede observar como el adicionar una cierta cantidad de partículas de hierro permite dotar a los adsorbentes de capacidad magnética, que permita separarlos fácilmente una vez han sido empleados para la eliminación de CBZ. Se observa como los adsorbentes

obtenidos a partir de xilosa y glucosa tienen un valor de M_s similar, mientras que los obtenidos a partir de furfural y 5-HMF, pese a tener un valor de M_s similar entre ellos, presentan una susceptibilidad magnética menor. Por otro lado, el obtenido con xilosa-2Fe es un 33% menos magnética que el material preparado a partir de xilosa con la carga normal de hierro, sin embargo, en el caso del obtenido con glucosa 2Fe si es un 7% más magnética que su homóloga el de la glucosa. Por tanto, se puede concluir que la cantidad de partículas empleadas para la síntesis del adsorbente no es un parámetro relevante para proporcionarle propiedades magnéticas, si no que el tipo y proporción de fases cristalinas magnéticas puede ser el factor determinante. También se observa que las partículas de hierro ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por si solas carecen de propiedades magnéticas.

Si se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con los presentes en la bibliografía referentes a adsorbentes magnéticos, los resultados son muy dispares, con valores entre 1,81-11 emu/g (Miri *et al.* 2020; Tadic *et al.* 2009; Tadic *et al.* 2014; Wang *et al.* 2007).

4.1.6. Difracción de rayos-X (DRX)

Con el fin de comprender porque unos adsorbentes presentaban un mayor magnetismo, se realizan análisis de difracción de rayos X para determinar las distintas fases cristalinas en las que se encuentran las partículas de hierro tras ser sometidas a todo el tratamiento. Los resultados se muestran en la Figura 18 y en la Tabla 10.

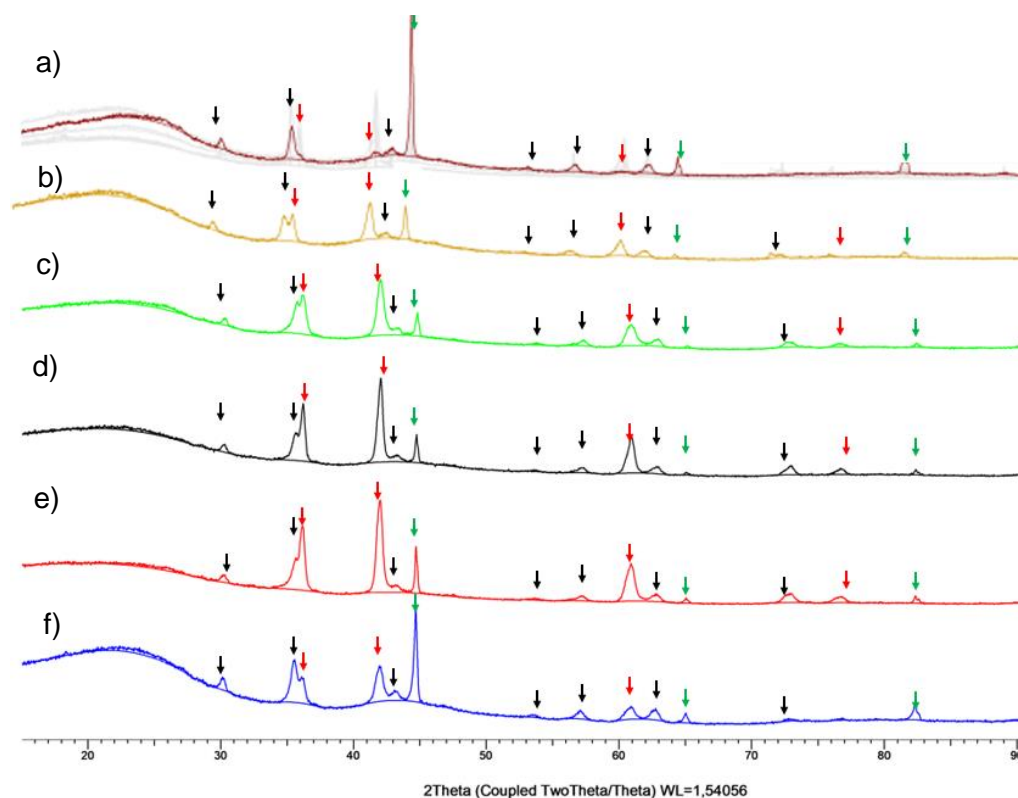


Figura 18. Difractograma de los distintos adsorbentes obtenidos a partir de a) xilosa, b) 5-HMF, c) xilosa 2Fe, d) furfural, e) glucosa 2Fe, f) glucosa, ↓ hierro elemental, ↓ magnetita, ↓ wustita

Tabla 10. Fases cristalográficas de las partículas de hierro presentes en los adsorbentes

Precursor	%amorfo	%cristalinidad	%Fe _t	%W _t	%M _t
Glucosa	72,7	27,7	10,4	7,8	9,5
Glucosa 2Fe	42,0	58,0	8,3	35,4	14,3
Xilosa	76,4	23,6	19,4	0,6	3,6
Xilosa 2Fe	61,6	38,4	4,3	21,9	12,2
Furfural	55,9	44,1	5,9	38,8	11,1
5-MHF	74,7	25,3	8,7	9,9	6,7

Los porcentajes de fase cristalina de los adsorbentes obtenidos con glucosa, xilosa y 5-HMF concuerdan con los resultados obtenidos mediante TG e ICP-MS, ya que se obtenían valores similares de masa remanente y porcentaje de hierro y zinc, por lo que cabría esperar, que el porcentaje de fase cristalina fuese también similar para todos ellos. Del mismo modo se confirman los resultados obtenidos para el adsorbente sintetizado a partir de furfural, donde

se obtenía mayor masa remanente, que concordaba con los resultados de ICP-MS. En cuanto al efecto de la cantidad de hierro en la síntesis del adsorbente se observa que, al emplear el doble de hierro, la cristalinidad es también aproximadamente el doble.

Se puede observar cómo dependiendo del compuesto empleado como base carbonosa, la proporción en las que se encuentran las distintas fases cristalinas es distinta. En el rango de 2θ de 20° a 90° se distinguen picos característicos de hierro elemental ($2\theta = 44,7^\circ, 65^\circ, 82^\circ$), magnetita ($2\theta = 30,2^\circ, 35,6^\circ, 37,2^\circ, 43,2^\circ, 47,3^\circ, 53,5^\circ, 57,2^\circ, 62,8^\circ, 66^\circ, 71,2^\circ, 74,3^\circ, 75,3^\circ, 79,3^\circ, 82,2^\circ$) y wustita ($2\theta = 36,1^\circ, 42^\circ, 60,8^\circ, 72,8^\circ, 76,6^\circ$) (Crystallography, 2023), fases presentes en todos los adsorbentes, pero en distintas proporciones. El orden obtenido para el hierro elemental es, xilosa > glucosa > 5-HMF > glucosa 2Fe > furfural > xilosa 2Fe, para la magnetita, glucosa 2Fe > xilosa 2Fe > furfural > glucosa > 5-HMF > xilosa y para la wustita son, furfural > glucosa 2Fe > xilosa 2Fe > 5-HMF > glucosa > xilosa.

Las fases cristalinas anteriores tienen distintas susceptibilidades magnéticas, por un lado, el hierro elemental presenta un valor de 218 emu/g (Qiang *et al.* 2005; Niktitenko *et al.* 2001), mientras que la wustita presenta un valor entre 11-20 emu/g (Gheisari *et al.* 2008) y la magnetita un valor de 63,1 emu/g (Tajabadi y Khosroshahi, 2012). Tal y como se vio en el apartado 4.1.5. el adsorbente obtenido con glucosa 2Fe es el que presenta una mayor susceptibilidad magnética (5,65 emu/g), seguida muy de cerca por el de la xilosa (5,64 emu/g), esto es ocasionado a que el de la xilosa tiene como fase cristalina predominante el hierro elemental (19,4%), que presenta la mayor susceptibilidad magnética de las fases cristalinas, mientras que el de la glucosa 2Fe, a pesar de que presenta menor fase de hierro elemental (8,3%), presenta 2,5 veces más de fase cristalina con respecto al de xilosa, permitiendo compensar dicha diferencia. Por otro lado, el adsorbente sintetizado con glucosa presenta el tercer valor más alto de susceptibilidad magnética (5,27 emu/g), esto es ocasionado a que es el segundo con un mayor porcentaje de hierro elemental como fase cristalina (10,4%). El obtenido con 5-HMF presenta el tercer valor más alto de fase de hierro elemental (8,7%), sin embargo, presenta un valor inferior de susceptibilidad magnética (3,94 emu/g), inferior al que se obtiene con xilosa 2Fe (4,23 emu/g), esto es debido a que a pesar de que presenta una mayor cantidad de fase en hierro elemental presenta un 52% menos de fase cristalina, haciendo, por tanto, que el de la xilosa 2Fe tenga una mayor susceptibilidad. Por último, el obtenido con furfural presenta la menor susceptibilidad magnética (3,67 emu/g), pese a que tiene porcentajes de las distintas fases magnéticas similares al de la xilosa 2Fe, dato que no concuerda y podría ser debido a un error experimental, ya sea que muestra tomada para los análisis no fuera representativa o a un error del equipo de medición.

Si se compara los resultados con los adsorbentes obtenidos con xilosa y glucosa con sus homólogos con el doble de hierro, se puede observar como en ambos casos se produce un aumento del porcentaje de las fases cristalinas de wustita y magnetita, mientras que hierro elemental decrece. Es decir, al aumentar la cantidad de hierro en la síntesis se favorece la formación de fases cristalinas menos magnéticas. Sin embargo, debido a que se aumenta el porcentaje en la fase cristalina, se logra compensar dicha disminución en la fase de hierro en el caso del sintetizado con la glucosa 2Fe.

4.1.7. Desorción a temperatura programada (TPD)

Con el fin de poder determinar los grupos funcionales presentes en la superficie de los adsorbentes se realiza una desorción a temperatura programada (TPD). Se emplea una función gaussiana múltiple para ajustar cada uno de los espectros (Figueiredo *et al.* 1998), los resultados deconvolucionados se muestran en las Figura 19 y las temperaturas de los picos obtenidos se muestran en la Tabla 11.

Las temperaturas de los picos no solo dependen del tipo de grupo funcional presente, sino que también están fuertemente influenciados por muchos otros factores como la textura del material carbonoso, la velocidad de calentamiento y la geometría del quipo empleado (Figueiredo *et al.* 1998). Además, las temperaturas de desorción de los grupos funcionales pueden variar con su entorno químico y geométrico local a escala molecular (Barco G. *et al.* 2006). Kransnikova Irina *et al.* y Ishii Takafumi y Kyotani Takashi propusieron unos esquemas donde mostraron las temperaturas de liberación de CO y CO₂ en función del grupo funcional. (Ishii y Kyotani, 2016 y Kransnikova *et al.* 2019) mostrados en la Figura 20.

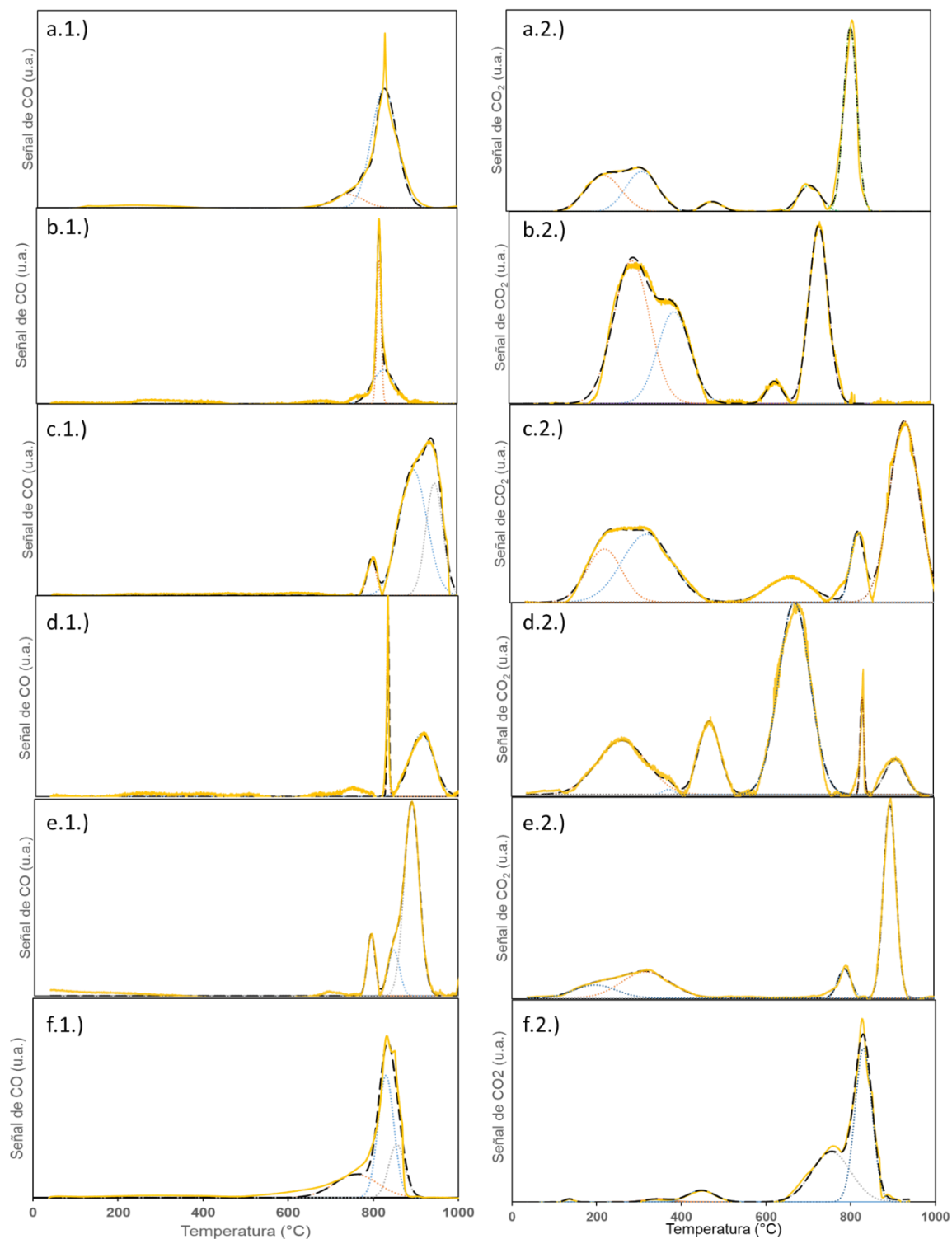


Figura 19. Deconvolución espectro TPD: a) glucosa, b) xilosa, c) furfural, d) 5-HMF, e) glucosa 2Fe, f) xilosa 2Fe, 1) CO, 2) CO₂, — datos experimentales, - - suma de los picos deconvolucionados, picos individuales

Tabla 11. Temperaturas de los picos para cada uno de los adsorbentes estudiados

Precursor	CO			CO ₂				
	T(°C)	T(°C)	T(°C)	T(°C)	T(°C)	T(°C)	T(°C)	T(°C)
Glucosa	741	827	-	229	320	486	715	811
Xilosa	814	824	-	289	390	624	734	-
Furfural	828	930	984	223	323	660	820	930
5-HMF	833	913	-	261	468	670	831	-
Glucosa 2Fe	794	847	890	197	317	788	895	-
Xilosa 2Fe	760	830	855	344	447	754	830	-

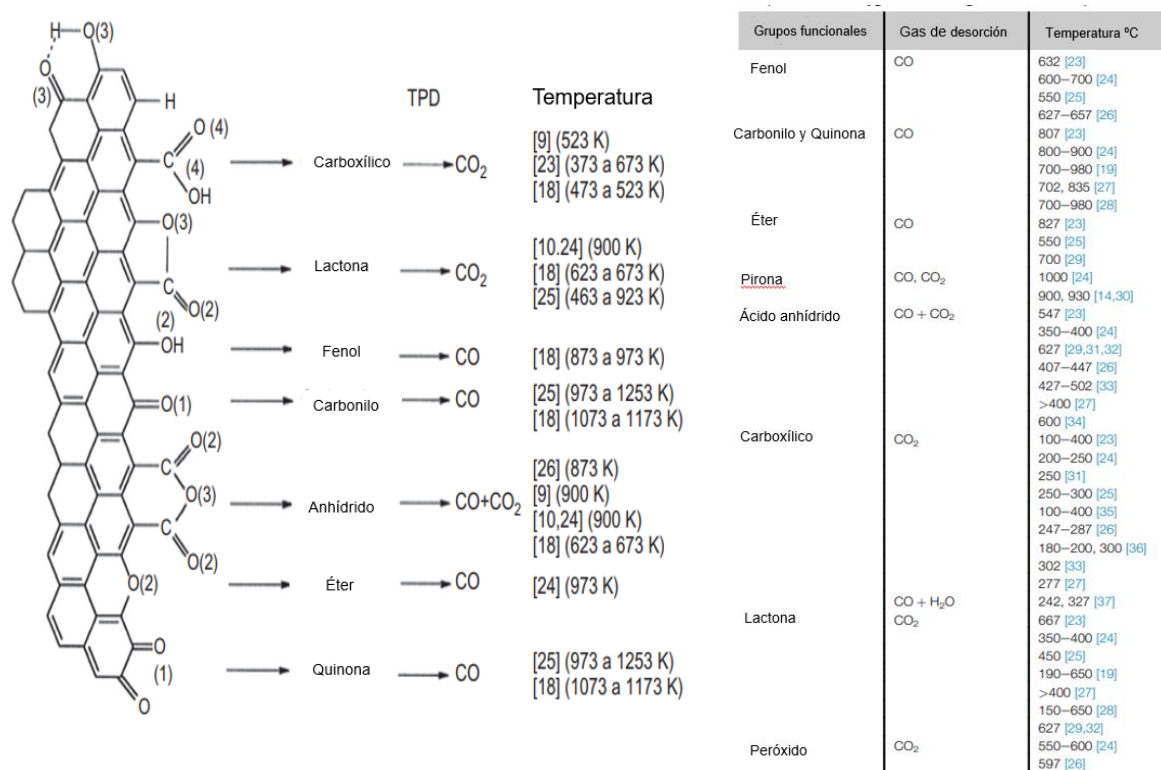


Figura 20. Temperaturas de referencia para distintos grupos funcionales

Si comparamos los resultados obtenidos para cada uno de los adsorbentes con los datos mostrados en la Figura 19 podemos obtener los grupos funcionales superficiales presentes en cada adsorbente. En el adsorbente sintetizado con glucosa se identifican picos de CO a 741 °C y 827 °C asignados ambos a grupos carbonilos y picos de CO₂ a 229 °C, 320 °C, ambos correspondientes a grupos carboxílicos y a 486 °C, 715 °C y 811 °C asignados a grupos lactona. Por otro lado, en el obtenido con xilosa se identifican picos de CO a temperaturas de 814 °C y 824 °C correspondientes a grupos carbonilos y picos de CO₂ a temperaturas de 289 °C, 390 °C asignados a grupos carboxílicos y a 624 °C y 734 °C

correspondientes a grupos lactonas. Para el caso del obtenido con furfural, se identifican picos de CO a 828 °C correspondientes a grupos carbonilos, además dos picos a 930 °C y 984 °C correspondiente a grupos quinona y picos de CO₂ a temperaturas de 223 °C y 323 °C asignados a grupos carboxílicos y a temperaturas de 660 °C y 820 °C correspondientes a grupos lactona y un grupo pirona a 930 °C. Para sintetizado con 5-HMF, se identifica un pico de CO a 833 °C asignado al grupo carbonilo y un grupo quinona a 913 °C, también se identifican picos de CO₂ a temperaturas de 261 °C y 468 °C debidos a grupos carboxílicos y a 670 °C y 831 °C correspondientes a grupos lactona. Por otro lado, el sintetizado con glucosa 2Fe presenta picos de CO a temperaturas de 794 °C, 847 °C y 890 °C, debido a presencia de grupos carbonilo, dos picos de CO₂ a 197 °C y 317 °C debido a grupos carboxílicos y, además, un pico de grupos lactona a 788 °C y otro a 895 °C asignado a grupos pirona. Por último, en sintetizado con xilosa 2Fe se identifican picos de CO a 760 °C, 830 °C y 855 °C asignados a grupos carbonilo, por otro lado, presente picos de CO₂ a temperaturas de 344 °C y 447 °C correspondientes a grupos carboxílicos y grupos lactona a temperaturas de 754 °C y 830 °C.

Se puede observar claramente presencia del grupo carbonilo a temperaturas comprendidas entre los 700-900 °C en CO, del carboxílico a temperaturas entre los 100-500 °C en CO₂ y de la lactona a temperaturas entre 600-800 °C en CO₂ en cada uno de los adsorbentes, sin embargo, estas lactonas podrían tener su origen en la desorción de un ácido carboxílico (Ishii Takafumi y Kyotani Takashi, 2016). Por otro lado, se encuentran grupos quinona en el adsorbente obtenido con 5-HMF y con furfural a temperaturas superiores a 900 °C en CO, y presencia de grupos pirona en los sintetizados con furfural y glucosa 2Fe a temperaturas superiores a 900 °C en CO₂.

Además, si comparamos los adsorbentes obtenidos con xilosa y la glucosa con sus homólogos con el doble de hierro, se puede observar como los grupos funcionales no cambian, a excepción del de la glucosa 2Fe, en donde se observa un pico, a temperaturas superiores que la glucosa, en CO₂ correspondiente a grupos pirona que no se observa en la glucosa. Por otro lado, aparece un nuevo pico en CO en el adsorbente obtenido con xilosa 2Fe y glucosa 2Fe a temperaturas superiores a las observadas en los obtenidos con xilosa y la glucosa, sin embargo, este sigue siendo correspondiente a grupos carbonilo, el cual sigue siendo un grupo común entre los demás adsorbentes.

4.1.8. Espectroscopia infrarroja en modo de reflectancia difusa (DRIFT)

Para poder corroborar que grupos funcionales están presentes en los adsorbentes se realiza un DRIFT a cada uno de ellos, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 21:

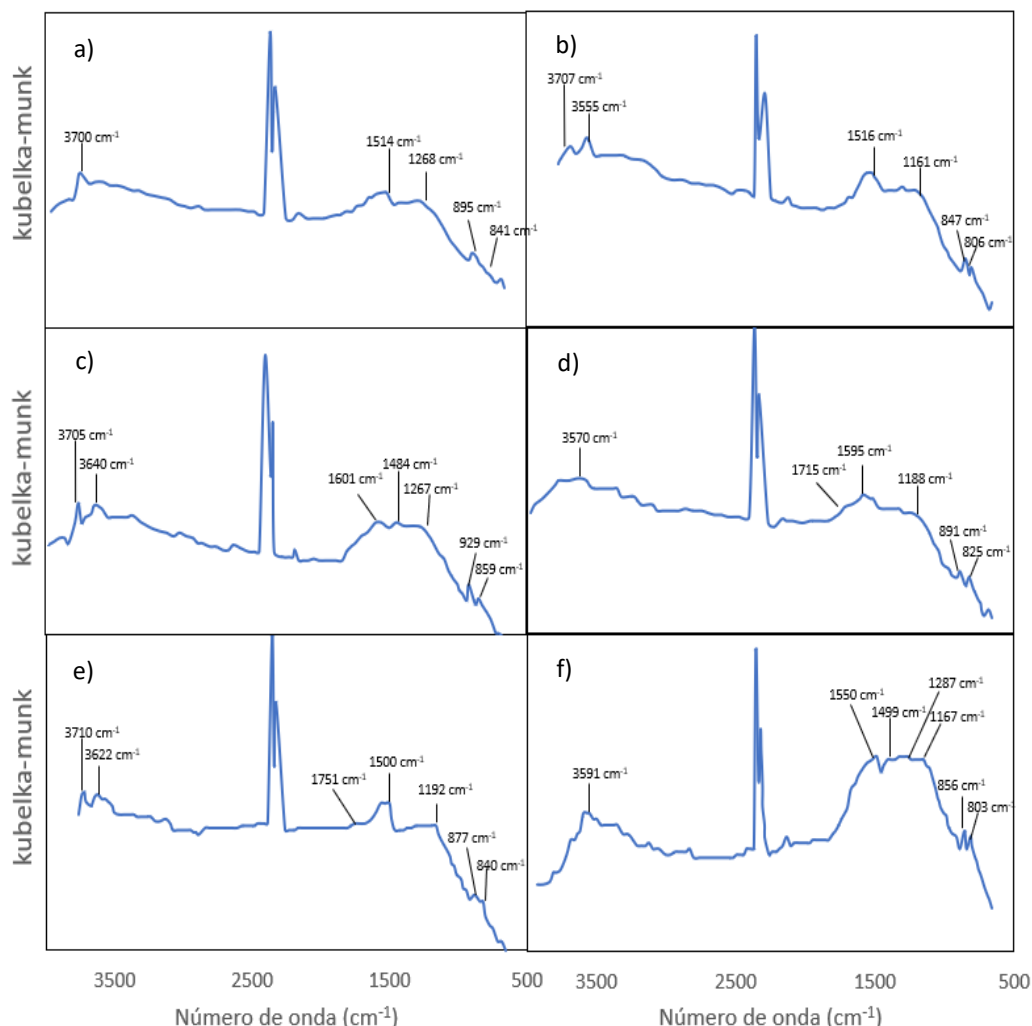


Figura 21. Espectros DRIFT de los adsorbentes sintetizados a partir de: a) xilosa, b) xilosa 2Fe, c) glucosa, d) glucosa 2Fe, e) furfural f) 5-HMF

En adsorbente sintetizado con glucosa se identifican picos a 859 cm^{-1} y 929 cm^{-1} asignados ambos a grupos $-\text{CH}$, picos a 1267 cm^{-1} , a 1484 cm^{-1} y 1601 cm^{-1} asignados a grupos carboxílicos, carbonilos y lactona, respectivamente, los picos a 3640 cm^{-1} y 3705 cm^{-1} se asignan a grupos $-\text{OH}$. Por otro lado, en el adsorbente obtenido con xilosa se identifican picos a 841 cm^{-1} y 895 cm^{-1} asignados ambos a grupos $-\text{CH}$, picos a 1268 cm^{-1} y a 1514 cm^{-1} asignados a grupos carboxílicos y carbonilos, respectivamente y un pico a 3700 cm^{-1} debido a grupos $-\text{OH}$. Para el caso del adsorbente obtenido con furfural, se identifican picos a 840 cm^{-1} y 877 cm^{-1} asignados ambos a grupos $-\text{CH}$, picos a 1192 cm^{-1} , a 1500 cm^{-1} y 1751 cm^{-1} asignados a grupos carboxílicos, carbonilos y pirona, respectivamente, los picos a

3622 cm^{-1} y 3710 cm^{-1} se asignan a grupos -OH. Para adsorbente obtenido con 5-HMF, se identifican picos a 803 cm^{-1} y 856 cm^{-1} asignados ambos a grupos -CH, picos a 1167 cm^{-1} , a 1287 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} asignados a grupos carboxílicos, carbonilos y quinona, respectivamente, y un pico a 3591 cm^{-1} debido a grupos -OH. Por otro lado, adsorbente obtenido con glucosa 2Fe presenta picos a 825 cm^{-1} y 891 cm^{-1} asignados ambos a grupos -CH, picos a 1188 cm^{-1} , a 1245 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} asignados a grupos carboxílicos, carbonilos, lactona y pirona, respectivamente, y un pico a 3570 cm^{-1} debido a grupos -OH. Por último, en sintetizado con xilosa 2Fe presenta picos a 806 cm^{-1} y 847 cm^{-1} asignados ambos a grupos -CH, picos a 1161 cm^{-1} y a 1516 cm^{-1} asignados a grupos carboxílicos y carbonilos, respectivamente, y un pico a 3555 cm^{-1} y 3707 cm^{-1} debido a grupos -OH.

Se pueden distinguir varias bandas comunes entre los adsorbentes, dos bandas entorno los 803 y 929 cm^{-1} correspondientes a -CH aromáticos (Meldrum y Rochester, 1991). Bandas desde 980-1300 cm^{-1} , 1100-1500 cm^{-1} y 2500-3700 cm^{-1} asignadas a grupos carboxílicos, grupos carbonilos y grupos -OH respectivamente (Figueiredo *et al.* 1998), por otro lado, se observa una banda, en el furfural a 1751 cm^{-1} y en la glucosa 2Fe a 1715 cm^{-1} , correspondiente a la pirona (Barroso *et al.*, 2014) y el pico de 1550 cm^{-1} en el 5-HMF se atribuye a la quinona (Figueiredo *et al.* 1998). El pico doble en torno a 2100-2400 cm^{-1} presente en todos los adsorbentes, corresponde con el pico de CO_2 (Ciatej, 2023).

Los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos mediante TPD, estando presentes en ambos los grupos carbonilo y carboxílicos en cada uno de los adsorbentes. Sin embargo, el grupo lactona, el cual según los análisis de TPD se encuentra presente en todos los adsorbentes, no se logra ver con claridad mediante DRIFT, salvo en los adsorbentes sintetizados con glucosa 2Fe y la glucosa. Ocurre lo mismo en casos particulares de grupos pirona en la glucosa 2Fe y furfural y grupos quinona en el 5-HMF. Estas diferencias obtenidas pueden ser debidas a la diferente sensibilidad de ambas técnicas en la detección de los grupos funcionales.

4.2. EXPERIMENTOS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción de CBZ sobre los distintos adsorbentes a 25°C pueden verse en la Figura 22, donde la capacidad de adsorción se obtiene de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad [1]$$

Donde, q_e : es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 y C_t son la concentración inicial y a un tiempo t , respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V el volumen de disolución (L) y m la masa de adsorbente (g).

Con el fin de corroborar que las partículas de hierro no intervienen en la adsorción de la CBZ se realizó un blanco con dichas partículas, tras ser sometidas a todo el método de obtención de los adsorbentes, véase Apéndice B.2. (Figura XIII). Los resultados confirmaron que las partículas, por sí solas, no intervienen directamente en la adsorción.

Los resultados obtenidos para los distintos adsorbentes se muestran en la Figura 22.

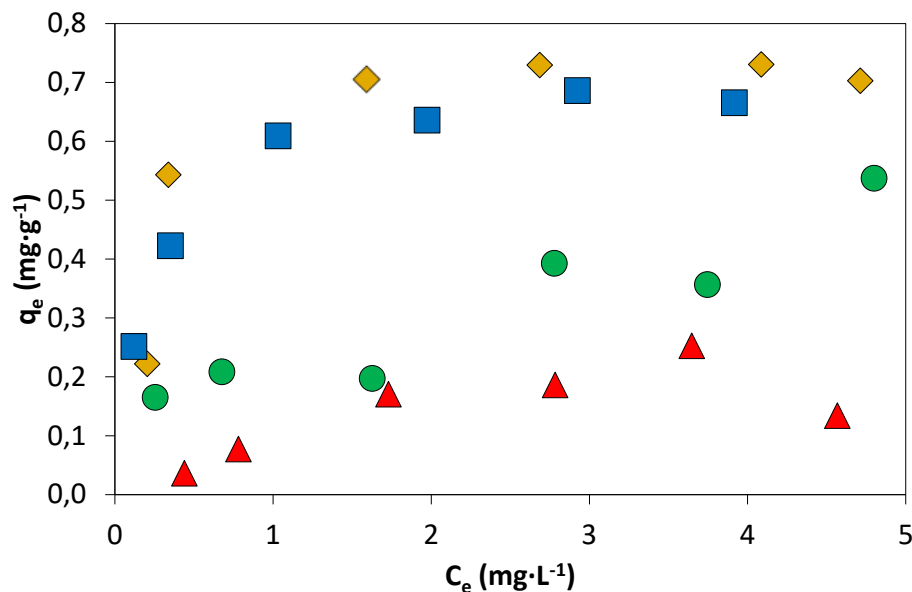


Figura 22. Isotermas de adsorción a 25°C para los distintos adsorbentes magnéticos obtenidos a partir de: ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa

Comparando las capacidades de adsorción de cada uno de los adsorbentes se observa la siguiente tendencia: xilosa > furfural > glucosa > 5-HMF, con unas capacidades de adsorción de 0,702; 0,666; 0,537 y 0,134 mg/g , respectivamente. Si se representan la capacidad de adsorción de los distintos adsorbente frente a las propiedades morfológicas,

como son, la superficie BET, el volumen de microporos y el volumen de mesoporos, se pueden observar los siguientes resultados mostrados en las Figura 23-25:

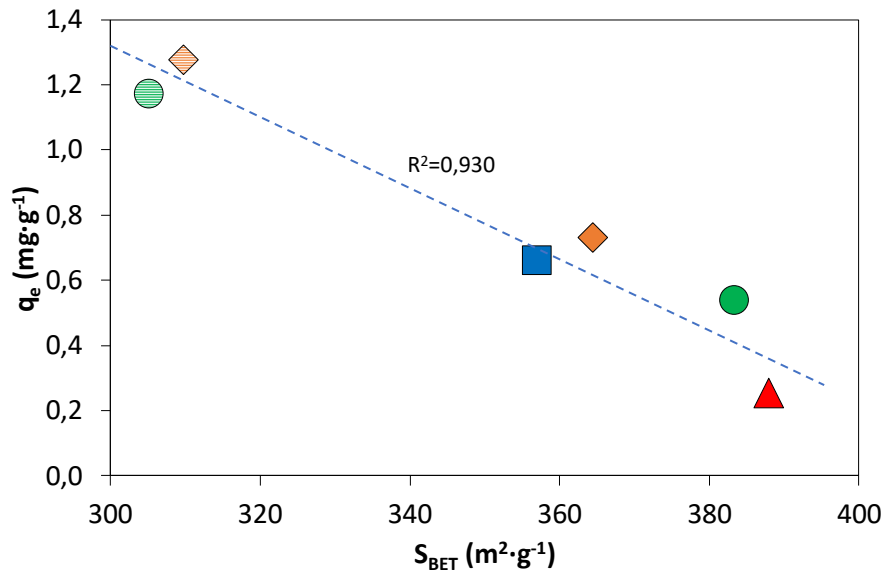


Figura 23. Capacidad de adsorción frente a la superficie BET para los distintos adsorbentes estudiados, ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa, ⊕ glucosa 2Fe y ◇ xilosa 2Fe

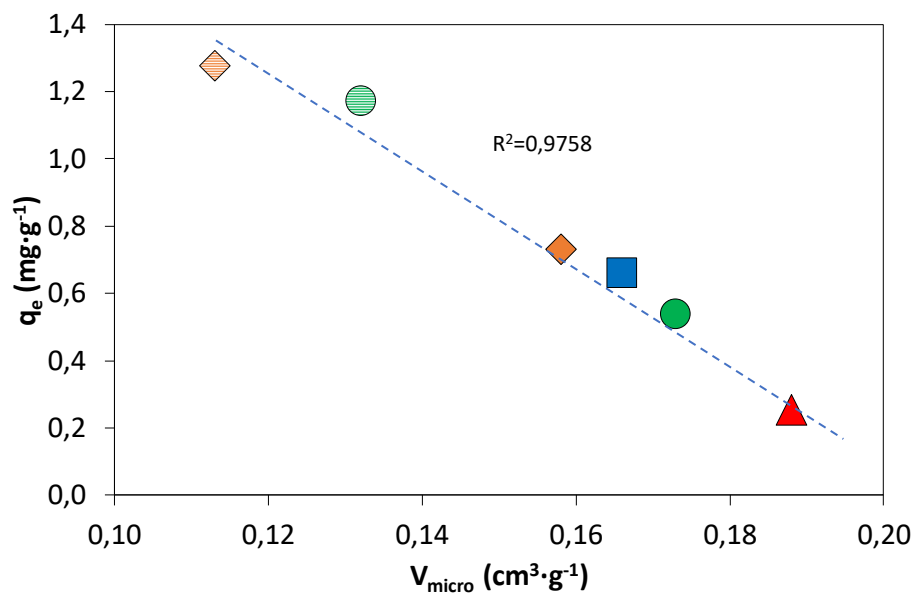


Figura 24. Capacidad de adsorción frente a volumen de microporos para los distintos adsorbentes estudiados, ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa, ⊕ glucosa 2Fe y ◇ xilosa 2Fe

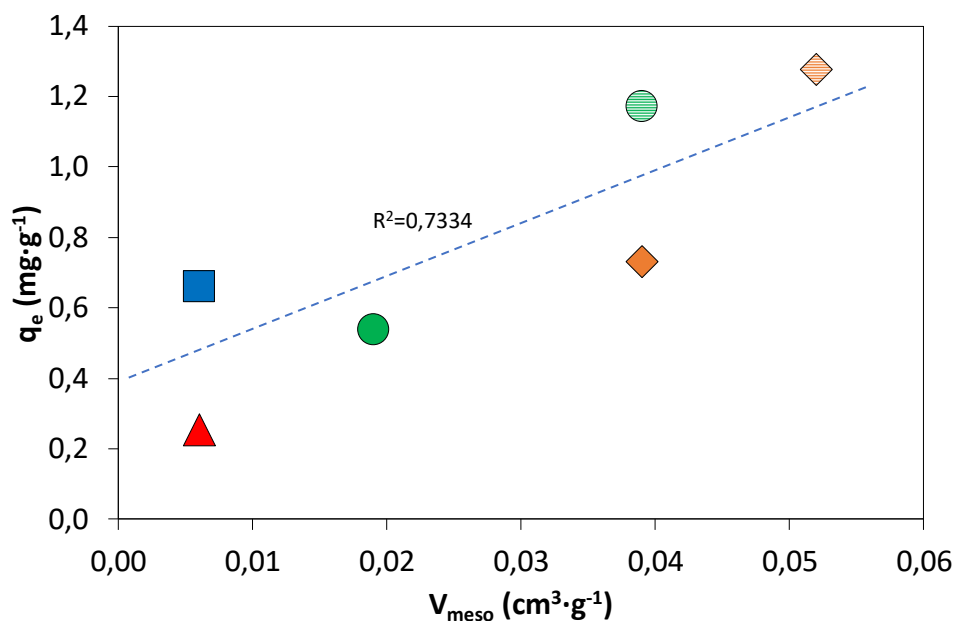


Figura 25. Capacidad de adsorción frente a volumen de mesoporos para los distintos adsorbentes estudiados, ▲ 5-HMF, ● glucosa, ■ furfural, ◆ xilosa, ⊖ glucosa 2Fe y ⊖ xilosa 2Fe

Se puede observar una tendencia lineal en los distintos resultados obtenidos donde a un mayor volumen de mesoporos (V_{meso}) y menor volumen de microporos (V_{micro}) se obtiene una mejor capacidad de adsorción, tal y como cabría esperar. Respecto a que una menor superficie BET (S_{BET}) represente una mayor capacidad de adsorción, esto es debido a que los microporos contribuyen en mayor medida a la superficie BET, pero no son accesibles para llevar a cabo el proceso de adsorción, al contrario de lo que ocurre con los mesoporos. De acuerdo con el trabajo de Nielsen *et al.*, donde, proponen un mecanismo de adsorción de CBZ para materiales carbonoso, los microporos actúan como microrreactores para la deprotonación del grupo amida de la CBZ, esta reacción de desprotonación del grupo amida es catalizada por los grupos carboxílicos superficiales, sin embargo, estos grupos solo pueden estar presentes en los mesoporos, dando como resultado urea y fenantreno. La urea sería adsorbida por los grupos funcionales tales como carbonilos, quinona y fenol, mientras que el fenantreno sería adsorbido por la superficie del adsorbente (Nielsen *et al.* 2014). Es decir, un mayor V_{meso} y un menor V_{micro} , implica una mejora en la capacidad de adsorción, esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en las Figuras 24 y 25. Por otro lado, como se pudo observar en el apartado 4.1.7. y 4.1.8. todos los adsorbentes presentan grupos carboxílicos, permitiendo por consiguiente la adsorción de la CBZ, tal y como se vio experimentalmente.

La máxima capacidad de adsorción se obtiene para el adsorbente sintetizado a partir de xilosa, con un valor de 0,703 mg/g, comparando dicho valor con otros trabajos recogidos

en su mayoría en la recopilación de Adeyunju *et al.* que presentan valores de 0,074 y 0,72 mg/g para carbón activo derivado de madera de pino, carbón activo derivado de cascara de palma, respectivamente (Adeyunju *et al.* 2022). Además, comparando con adsorbentes magnéticos para la eliminación de CBZ se obtienen en la literatura capacidades de adsorción muy diversas de: 4,9, 56,4, y 1,3 mg/g para compuestos de Cu-biocarbón, microesferas magnéticas de carbono poroso y nanopartículas superparamagnéticas de Fe₃O₄ con b-ciclodextrina aminada respectivamente (Ghosh *et al.* 2013, Liang *et al.* 2020, Zhang *et al.* 2016). Debido a que se obtiene una baja capacidad de adsorción con respecto a otros trabajos se plantea la opción de modificar la cantidad de hierro empleada en la síntesis aumentándola al doble para el caso de los adsorbentes sintetizados con xilosa y glucosa, puesto que Zhang *et al.* y Liu *et al.*, en sus trabajos, estudiaron que distintas cantidades de hierro, en procesos de síntesis de materiales soportados en bases magnéticas, modifican la superficie de los adsorbentes permitiendo mejorar la capacidad de adsorción hasta un 218,6% y un 6,9% respectivamente (Zhang *et al.* 2019 y Liu *et al.* 2017).

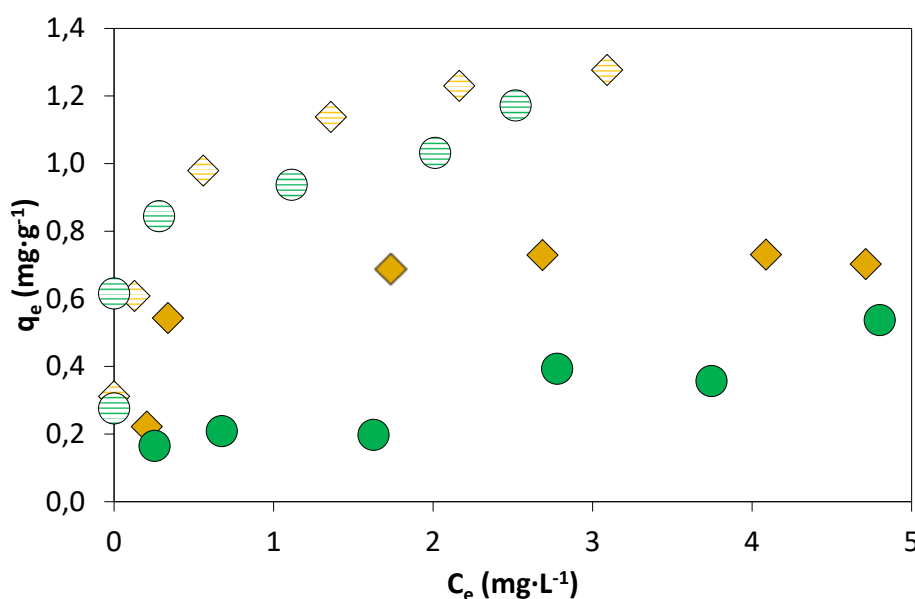


Figura 26. Efecto de la cantidad de hierro en las isoterms de adsorción para los adsorbentes sintetizados a partir de, ● glucosa, ◆ xilosa, ⊖ glucosa 2Fe y ⊠ xilosa 2Fe

Si se compara los adsorbentes sintetizados con glucosa y xilosa con el doble de cantidad de hierro, se observa una clara mejoría de la capacidad de adsorción, siendo la xilosa 2Fe la que presenta una mejor capacidad de adsorción frente al resto, con un valor de 1,277 mg/g, mejorando en un 82% los resultados obtenidos con el adsorbente obtenido con xilosa. Por otro lado, el obtenido con glucosa 2Fe aumenta su capacidad hasta 1,172 mg/g, es decir, un 118,3%. Esta mejora es ocasionada como se pudo ver en las Figuras 24 y 25 a un aumento en el V_{meso} y una disminución del V_{micro} , permitiendo así una mejor interacción de

la CBZ con el adsorbente. No obstante, pese a la mejora en la capacidad de adsorción, está sigue siendo insuficiente para competir con otros adsorbentes vistos en el trabajo de Adeyunju *et al.*, descritos anteriormente (Adeyunju *et al.* 2022). Sin embargo, la ventaja de este material radica en el aprovechamiento de residuos de la biomasa para obtener adsorbentes, además de la fácil implementación en las plantas de tratamiento de aguas residuales, gracias a su capacidad de ser separados magnéticamente.

4.3. MODELOS DE ADSORCIÓN

Las isotermas de adsorción obtenidas se ajustaron a los modelos de Langmuir y Freundlich para adsorción sólido-líquido de un único componente.

El modelo de Langmuir presenta las siguientes suposiciones: (1) Se dispone de un número fijo de sitios vacantes o de adsorción en la superficie del sólido, (2) Todas las vacantes tiene el mismo tamaño y forma en toda la superficie disponible del sólido, (3) La adsorción es monocapa, (4) Existe un equilibrio dinámico entre las moléculas adsorbidas y las moléculas libres, (5) Cada sitio puede albergar como máximo una molécula y durante el proceso se libera una cantidad constante de energía térmica. (Elearning, 2023). El modelo se corresponde con la siguiente expresión (Liu *et al.* 2019):

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e \cdot q_{sat}}{1 + K_L \cdot C_e} \quad [2]$$

donde, C_e es la concentra en el equilibrio ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_{sat} es la concentración máxima de adsorción en monocapa ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) y K_L es una constante relacionada con la energía libre de adsorción y la concentración a la cual se alcanza la mitad de la saturación del adsorbente.

Linealizada da lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{sat}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{sat}} \quad [3]$$

El modelo de Freundlich es una ecuación empírica pero consistente con la termodinámica de las adsorciones heterogéneas. El modelo se corresponde con la siguiente expresión (Liu *et al.* 2019):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad [4]$$

Donde, K_F y n son parámetros característicos de la adsorción, K_F indica la capacidad de adsorción relativa del adsorbente y valores fraccionales elevados de $1/n$ sugieren que el

sistema tiene fuertes fuerzas de adsorción, por lo que la favorabilidad y la capacidad del sistema adsorbente/adsorbato están relacionadas con la magnitud de $1/n$.

Linealizada da lugar a la siguiente expresión:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad [5]$$

De forma que, representando, $1/q_e$ frente a $1/C_e$ y el $\ln q_e$ frente al $\ln C_e$ para distintas concentraciones iniciales, se pueden obtener los parámetros característicos de los modelos de adsorción de Langmuir y Freundlich, respectivamente. En la Figura 27 y Tabla 12 pueden verse los ajustes de los datos experimentales a ambos modelos de isothermas de adsorción.

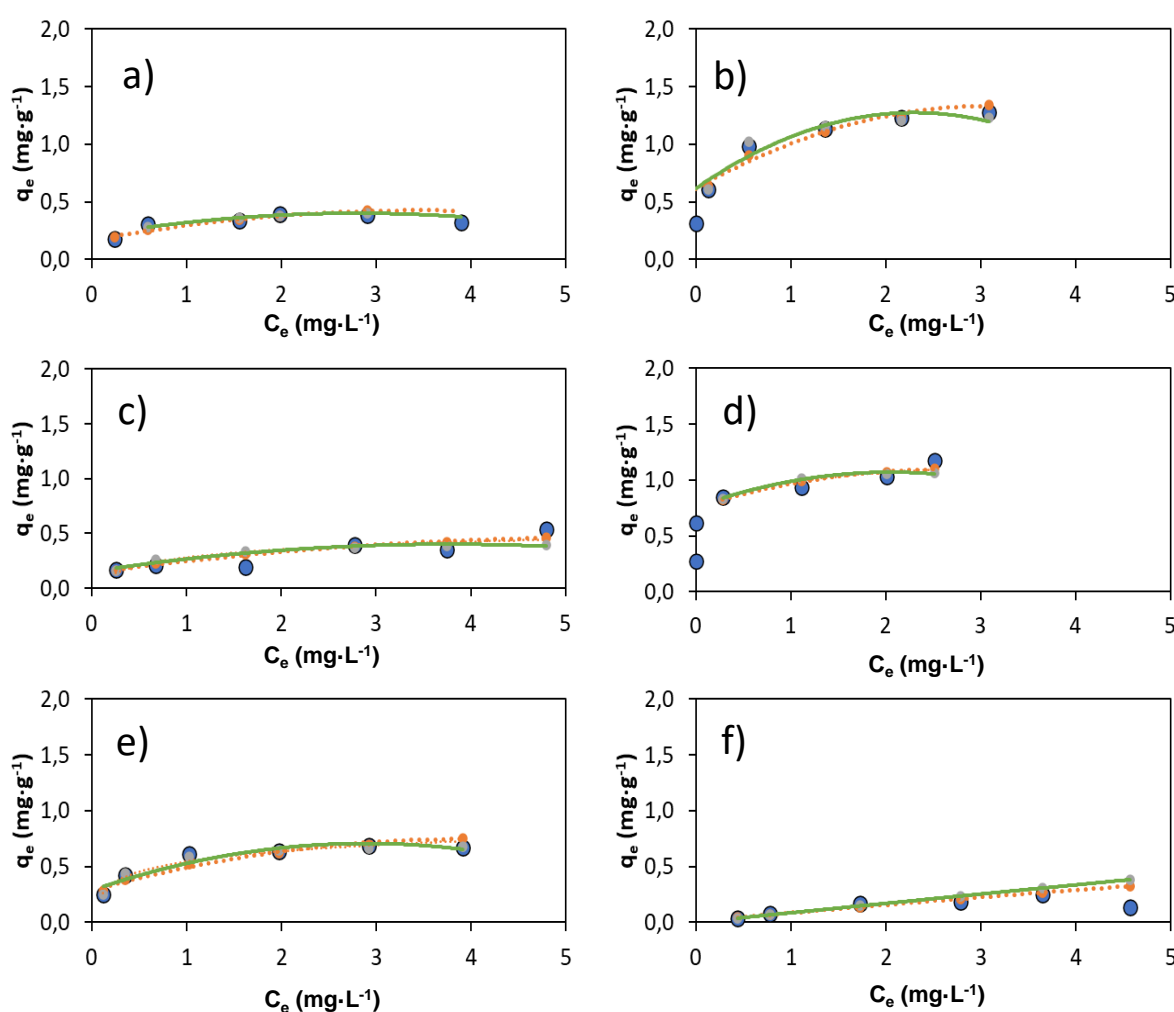


Figura 27. Ajustes a los modelos de isothermas de adsorción Langmuir (línea verde) y Freundlich (línea naranja) para los distintos adsorbentes sintetizados a partir de a) xilosa, b) xilosa 2Fe, c) glucosa, d) glucosa 2Fe, e) furfural, f) 5-HMF

Tabla 12. Constantes de Langmuir y Freundlich para cada uno de los adsorbentes

Precursor	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\text{sat}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	K_L	r^2	K_F	n	r^2
Xilosa	0,719	2,172	0,940	0,408	2,535	0,934
Xilosa 2Fe	1,282	7,032	0,948	1,034	4,294	0,966
Glucosa	0,430	2,266	0,928	0,260	2,706	0,935
Glucosa 2Fe	1,099	11,218	0,740	0,974	7,628	0,854
Furfural	0,716	4,492	0,997	0,516	3,587	0,915
5-HMF	12,136	0,007	0,980	0,086	1,140	0,963

Se puede observar cómo ambos modelos de adsorción se ajustan de forma adecuada a los datos experimentales obtenidos, teniendo un ajuste muy similar en ambos casos, exceptuando algún caso en particular, como en la glucosa 2Fe ($r^2= 0,74$).

Según el modelo de Freundlich, el adsorbente en donde estará más favorecida la adsorción, será aquel que tenga un valor de n mayor, los cuales son los obtenidos con glucosa 2Fe y xilosa 2Fe concordando con lo visto experimentalmente. Sin embargo, los valores de K_F obtenidos no concuerdan con la capacidad máxima de los adsorbentes con unas desviaciones superiores al 19%. Por otro lado, mediante el modelo de Langmuir se llegan a las mismas conclusiones, se predice de forma adecuada la capacidad de adsorción del adsorbente con unas desviaciones inferiores al 7,5%, exceptuando sintetizado con glucosa que presenta un 20% y a excepción del 5-HMF, en el cual se obtiene un valor anómalo en la concentración máxima de adsorción en monocapa (q_{sat}) de 12,14 mg/g, cuando debería obtenerse un valor en torno a 0,134 mg/g. Por lo que, el modelo que mejor predice la capacidad de adsorción es el modelo de Langmuir

4.4. CINÉTICA

Para comprender la cinética de la adsorción se estudian ajustes cinéticos de los datos a pseudo-primer y pseudo-segundo orden mediante las siguientes expresiones (Zhang, *et al.* 2016):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad [6]$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad [7]$$

Donde, t es el tiempo de adsorción en minutos, Q_t y Q_e son la capacidad de adsorción a un tiempo t y en el equilibrio respectivamente (mg/g), k_1 (min^{-1}) y k_2 (g/mg min) representan la constante cinética del modelo de pseudo primer y segundo orden respectivamente.

Los resultados obtenidos para distintas concentraciones iniciales de CBZ para cada uno de los adsorbentes se muestran en las Tablas 13-18.

Tabla 13. Constantes cinéticas para 0,5 ppm

Promotor	1º orden			2º orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Glucosa	0,085	0,79	0,973	0,111	20,99	0,928
Xilosa	0,183	0,38	0,375	0,284	1,08	0,921
Furfural	0,600	0,51	0,793	0,222	18,38	0,997
5-HMF	-	-	-	-	-	-
Xilosa 2Fe	0,275	0,55	0,870	0,334	6,16	0,983
Glucosa 2Fe	-	-	-	0,326	17,77	0,996

Tabla 14. Constantes cinéticas para 1 ppm

Promotor	1º orden			2º orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Glucosa	0,064	0,59	0,840	0,137	45,01	0,993
Xilosa	0,342	0,44	0,880	0,517	6,00	0,975
Furfural	0,180	0,59	0,883	0,362	11,51	0,994
5-HMF	-	-	-	-	-	-
Xilosa 2Fe	0,490	0,61	0,990	0,638	3,40	0,994
Glucosa 2Fe	0,450	0,30	0,866	0,685	4,30	0,984

Tabla 15. Constantes cinéticas para 2 ppm

Promotor	1º orden			2º orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Glucosa	-	-	-	0,183	10,03	0,928
Xilosa	-	-	-	0,406	4,41	0,921
Furfural	0,713	0,34	0,664	0,573	4,53	0,987
5-HMF	-	-	-	0,135	14,11	0,974
Xilosa 2Fe	0,641	0,45	0,985	1,093	1,20	0,983
Glucosa 2Fe	-	0,58	0,996	0,884	3,07	0,980

Tabla 16. Constantes cinéticas para 3 ppm

Promotor	1º orden			2º orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Glucosa	-	-	-	0,248	60,45	0,98
Xilosa	-	-	-	0,742	8,65	0,957
Furfural	2,689	0,52	0,894	0,593	5,27	0,992
5-HMF	-	-	-	0,172	5,74	0,960
Xilosa 2Fe	0,482	0,73	0,95	1,284	1,18	0,987
Glucosa 2Fe	-	-	-	0,966	3,26	0,993

Tabla 17. Constantes cinéticas para 4 ppm

Promotor	1º orden			2º orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Glucosa	-	-	-	0,222	35,86	0,972
Xilosa	-	-	-	0,699	2,58	0,914
Furfural	-	-	-	0,498	9,27	0,984
5-HMF	-	-	-	0,246	31,19	0,950
Xilosa 2Fe	0,654	0,42	0,922	1,299	1,00	0,980
Glucosa 2Fe	-	-	-	0,840	1,49	0,992

Tabla 18. Constantes cinéticas para 5 ppm

Promotor	1º orden			2º orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	r^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Glucosa	0,219	0,59	0,917	0,330	12,53	0,976
Xilosa	0,499	0,43	0,679	0,676	73,01	0,988
Furfural	-	-	-	0,463	11,72	0,976
5-HMF	-	-	-	-	-	-
Xilosa 2Fe	1,185	0,56	0,744	1,368	1,05	0,982
Glucosa 2Fe	-	-	-	0,951	1,48	0,981

Se observa como el ajuste de pseudo-segundo orden tiene un ajuste mejor que el pseudo-primer orden, véase apéndice B.3. Figura XIV, además los valores de la capacidad de adsorción se asemejan con los observados experimentalmente lo que confirmaría que predominantemente se tiene una cinética de pseudo segundo orden. Por lo tanto, se sugiere

que el proceso de adsorción química es el proceso limitante en la adsorción de la CBZ (Li, 2016). Esto concordaría con lo explicado en el apartado 4.2., donde se explica cómo los grupos carboxílicos son los responsables de la desprotonación del grupo amida de la CBZ, permitiendo que el fenantreno sea adsorbido por la superficie del sólido y el grupo amida por los grupos carbonilo y/o quinonas, presentes en los adsorbentes.

Se puede observar como la xilosa 2Fe y la glucosa 2Fe, presentan los valores de k_2 más bajos, comprendidos entre 1,00-3,40 g/mg·min y 1,48-4,30 g/mg·min, respectivamente, en la mayoría de las concentraciones, a excepción de en 0,5 ppm. Por otro lado, los valores de k_2 más elevados se obtienen para la glucosa comprendidos entre 10,03-60,45 g/mg·min, en la mayoría de las concentraciones salvo para 5 ppm, donde la xilosa presenta un valor de 73,01 g/mg·min. Estas diferencias en los valores de k_2 en las distintas concentraciones pueden ser debidas a las diferencias en las funcionalidades de la superficie.

5. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos durante los ensayos y análisis realizados a lo largo de este TFM se llegó a las siguientes conclusiones:

- Todos los adsorbentes sintetizados presentan estructuras esféricas agregadas de tamaño uniforme, mostrando a su vez pequeñas acumulaciones de hierro con cierto contenido en Zn.
- Los adsorbentes presentan valores de susceptibilidad magnética entre 3.94-5.65 emu/g. Dichos valores dependen de las distintas fases cristalinas presentes en los adsorbentes.
- El empleo de una mayor cantidad de hierro en la síntesis de los adsorbentes no asegura una mayor susceptibilidad magnética, ya que con dicho aumento disminuye la proporción de hierro elemental, aumentando la wustita y magnetita, fases cristalinas con menor susceptibilidad magnética.
- El empleo de una mayor cantidad de hierro en el proceso de síntesis implica una disminución en la S_{BET} , al aumentar el volumen de mesoporos y disminuir el volumen de microporos, si bien esto no tiene consecuencias negativas sobre el proceso de adsorción.
- Se ha demostrado la presencia de grupos funcionales en la superficie de los adsorbentes, siendo común a todos ellos, los grupos carbonilo, carboxilo y lactona.
- Las capacidades de adsorción de los distintos adsorbentes aumentan al aumentar el volumen de mesoporos. Por el contrario, la capacidad de adsorción disminuye al aumentar la S_{BET} , ya que a mayor S_{BET} , mayor volumen de microporos, los cuales no son accesibles para el proceso de adsorción.
- Las isothermas de adsorción se ajustan a los modelos de Freundlich y Langmuir, presentando este último un mejor ajuste.
- La cinética presenta un mejor ajuste a pseudo-segundo orden, indicando que el proceso limitante es la adsorción química.
- La xilosa 2Fe es el adsorbente que presenta la mayor capacidad de adsorción (1,277 mg/g), presentando a su vez una susceptibilidad magnética intermedia 4,23 emu/g. La glucosa 2Fe, presenta la mayor susceptibilidad magnética 5,65 emu/g y buena capacidad de adsorción (1,172 mg/g). Por ello, ambos adsorbentes podrían considerarse como una buena alternativa.
- Es posible obtener adsorbentes magnéticos de base carbonosa, a partir de residuos de la lignocelulosa, para la eliminación de CBZ, empleando una síntesis hidrotérmica.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Adeyanju A., Samuel O., Rangabhashiyam S., Mutiat M., Oluwaseun J., Adewale G., Chinenye A., Joshua O. (2022) "*Recent Advances on the Aqueous Phase Adsorption of Carbamazepine*". ChemBioEng Reviews, 9(3), 231-247. DOI:10.1002/cben.202100042

Anastas P., y Eghbali N. (2010) "*Green chemistry: principles and practice*". Chemical Society Reviews, 39(1), 301-312. DOI: 10.1039/B918763B

Arganda C., (2020). "*El mercado hospitalario crecerá hasta 2023 al 5,7% y el de farmacia al 1%*". En: *Diariofarma* [En línea]. Disponible en <https://diariofarma.com/2020/02/26/el-mercado-hospitalario-crecera-hasta-2023-un-57-y-el-de-farmacia-un-1> [Consulta: 05 de julio de 2022]

Barceló D., López M. (2008) "*Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Jornadas de presentación de resultados: el estado ecológico de las masas de agua*". Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas, Sevilla, p. 1-27.

Barco G., Maranzana A., Ghigo G., Causa M., Tonachini G. (2006) "*The oxidized soot surface: theoretical study of desorption mechanisms involving oxygenated functionalities and comparison with temperature programmed desorption experiments*". The Journal of chemical physics, 125(19), 194706. DOI:10.1063/1.2360277

Barroso A., Alexandre M., Fernández C., Gómez V. (2014) "*FT-IR Analysis of Pyrone and Chromene Structures in Activated Carbon*". *Energy & Fuels* 28 (6), 4096-4103. DOI: 10.1021/ef5004733

Broséus R., Vincent S., Aboulfadl K., Daneshvar A., Sauvé S., Barbeau B., Prévost M. (2009) "*Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment*". *Water Research* 43 (18),4707-17. DOI:10.1016/j.watres.2009.07.031.

Bunting Y., Lapworth J., Crane J. et al, (2021) "*Emerging organic compounds in European groundwater*". *Environmental Pollution*, 269, 115945. DOI:10.1016/j.envpol.2020.115945

Ciatej, [en línea] disponible en: <https://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1023/743/1/Cap%206%20Análisis%20de%20los%20espectros%20de%20infrarrojo.pdf> [Consulta: 9 de enero de 2023]

Crystallography, [en línea] disponible en: <http://www.crystallography.net/cod/index.php> [Consulta: 24 de enero de 2023]

Delgado N., Capparelli A., Navarro A., Marino D. (2019) "*Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: study of kinetics and adsorption equilibrium*". Journal of environmental management, 236, 301-308. DOI:10.1016/J.JENVMAN.2019.01.116

Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas. Diario Oficial de las Comunidades Europeas. Madrid, 22 de diciembre de 2000, num.327

Ebbesen T. (1994) "*Carbon nanotubes. Annual review of materials science*", CRC press, 24 (1), 235-264. DOI: 10.1146/annurev.ms.24.080194.001315

Elearning, [en línea] disponible en: <https://elearning.skbu.ac.in/files/20F16D6E15976444500.pdf> [Consulta: 09 de enero de 2023].

Estevinho B., Martins I., Ratola N., Alves A., Santos L. (2007) "*Removal of 2,4 dichlorophenol and pentachlorophenol from waters by sorption using coal fly ash from a Portuguese thermal power plant*". Journal Hazardous Materials, 143 (1-2), 533-540. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.072

Figueiredo J., Pereira M., Freitas M., Orfao J. (1998) "*Modification of the Surface chemistry of activated carbons*". Carbon, 37(9), 1379-1389. DOI:10.1016/S0008-6223(98)00333-9

Gheisari M., Mozaffari M., Acet M., Amighian J. (2008) "*Preparation and investigation of magnetic properties of wüstite nanoparticles*". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320(21), 2618- 2621. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.05.028

Ghosh S., Badruddoza A., Hidajat K., Uddin M. (2013) "*Adsorptive removal of emerging contaminants from water using superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles bearing aminated β -cyclodextrin*". Journal of Environmental Chemical Engineering, 1(3), 122-130. DOI: 10.1016/j.jece.2013.04.004

Gil M., Soto A., Usma J., Gutiérrez O. (2012) "*Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos*". Producción+ limpia, 7(2), 52-73.

Homem V. y Santos L. (2011) "*Degradation and removal of antibiotics from aqueous matrices*" Journal of Environmental Management, 92 (10), 2304-2347. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023

Hossman M., Rabie S., Soha A. (2019) '*Carbamazepine Removal from Aqueous Solution by Green Synthesis Zero-Valent Iron/Cu Nanoparticles with Ficus Benjamina Leaves' Extract*'. International Journal of Environmental Research, 13, 843-852. DOI:10.1007/s41742-019-00220-w

Huerta-Fontela M., Galceran M., Ventura F. (2011) '*Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment*'. Water Research, 45, 1432-1442. DOI: 10.1016/j.watres.2010.10.036

Lerman, I., Chen, Y., Xing, B., Chefetz, B. (2013) '*Adsorption of carbamazepine by carbon nanotubes: Effects of DOM introduction and competition with phenanthrene and bisphenol A*'. Environmental Pollution, 182, 169-176. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.010.

Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Céspedes-Sánchez R., Ventura F., Petrovic M., Barcelo D. (2011) '*Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment*'. Water Research, 45(3), 1165-1176. DOI:10.1016/j.watres.2010.11.010

Kimura K., Toshima S., Amy G., Watanabe Y. (2004). '*Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by Reverse osmosis membranes*'. Journal of Membrane Science, 245 (1-2), 71-78. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.07.018

Kransnikova I., Mishakov I., Vedyagin A. (2019) '*Functionalization, Modification, and Characterization of Carbon Nanofibers*'. Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites, Elsevier, 75-137. DOI: 10.1016/B978-0-12-817342-8.00005-6

Li L., Chen L., Zhang H., Yang Y., Liu X., Chen Y. (2016) '*Temperature and magnetism bi-responsive molecularly imprinted polymers: Preparation, adsorption mechanism and properties as drug delivery system for sustained release of 5-fluorouracil*'. Materials science and engineering: C, 61, 158-168. DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.027

Liang G., Zhongzheng H., Zhaowei W., Xing Y., Xiaoyun X., Jing Z. (2020) '*Effective removal of carbamazepine and diclofenac by CuO/Cu₂O/Cu-biochar composite with different adsorption mechanisms*'. Environmental Science and Pollution Research, 27,45435-45446. DOI:10.1007/s11356-020-10284-3

Liu J., Yu Y., Zhu S., Yang J., Song J., Fan W., et al. (2018) '*Synthesis and characterization of a magnetic adsorbent from negatively-valued iron mud for methylene blue adsorption*'. PLoS ONE, 13(2). DOI: 10.1371/journal.pone.0191229

Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Boletín Oficial del Estado, Madrid, de 8 de agosto de 1985, num.189.

Luiz O., Rios R., Fabris J., Garg V., Sapag K., Lago R. (2002) "*Activated carbon / iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*". Carbon, 40,2177–2183. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00076-3

Marin T., Matjaz P., Vesna D., Irena M., (2014) "*Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method*". Applied Surface Science, 320, 183-187. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.08.193.

Marin T., Vladan K., Dragana M., Irena M., Vojislav S., (2009) "*High concentration of hematite nanoparticles in a silica matrix: Structural and magnetic properties*". Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 321,12-16. DOI: 10.1016/j.jmmm.2008.07.006.

Mashile P. y Nomngongo P. (2021) "*Magnetic Cellulose-Chitosan Nanocomposite for Simultaneous Removal of Emerging Contaminants: Adsorption Kinetics and Equilibrium Studies*". Gels, 7, 190. DOI:10.3390/gels7040190

Meldrum B. y Rochester C. (1991) "*infrared spectra of carbonaceous chars under carbonization and oxidation conditions*". Fuel, 70, 57-63. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90095R.

Miri A., Khatami M., Sarani M. (2020) "*Biosynthesis, Magnetic and Cytotoxic Studies of Hematite Nanoparticles*". Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 30, 767–774. DOI: 10.1007/s10904-019-01245-6

Miteco [en línea] disponible en: <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/contaminantes-emergentes/lista-observacion/default.aspx> [Consulta 13 de enero de 2023]

Narumiya M., Nakada N., Yamashita N., Tanaka H. (2013) "*Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion*". Journal of Hazardous Materials, 260, 305-312. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.05.032

Nielsen L., Biggs M., Skinner W., Bandosz T. (2014) "*The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole*". Carbon, 80, 419-432. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.08.081.

Nikitenko S., Koltypin Y., Palchik O., Felner I., Xu X., Gedanken A. (2001) "*Synthesis of Highly Magnetic, Air-Stable Iron-Iron Carbide Nanocrystalline Particles by Using Power Ultrasound*". Angewandte Chemie, 40(23), 4579-4581. DOI:1433-7851/01/4023-4447\$17.50+.50/0

Oldenkamp R., Beusen H., Huijbregts A. (2019) "*Aquatic risks from human pharmaceuticals—modelling temporal trends of carbamazepine and ciprofloxacin at the global scale*". Environmental Research Letters, 14(3). DOI:10.1088/1748-9326/ab0071

Patiño Y., Díaz E., Ordóñez S. (2014) "*Microcontaminantes emergentes en aguas: tipos y sistemas de tratamiento*". Avances en Ciencias e Ingeniería, 5, 1-20. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323631115001>

Petrovic M., Radjenovic J., García MJ., Kuster M., Postigo C., Farré M., López de Alda M., Barceló D. (2008) "*Emerging contaminants in waste waters: sources and occurrence*". Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste: Occurrence, Analysis and Effects, 1-35.

Peralta E., Santiago O., Israel G., Florencia O., María E., Luciano C. (2020) "*Nanomaterials with Tailored Magnetic Properties as Adsorbents of Organic Pollutants from Wastewaters*". Inorganics, 8(4), 24. DOI:10.3390/inorganics8040024

Pereira D., Luciana S., María V., Marta O., Nuno J., Valdemar I., Vânia C. (2020) "*In situ functionalization of a cellulosic-based activated carbon with magnetic iron oxides for the removal of carbamazepine from wastewater*". Environmental Science and Pollution Research, 28, 18314–18327. DOI:10.1007/s11356-020-09314-x

Petrovic M., Eljarrat E., López de Alda M., Barceló D. (2002) "*Recent advances in the mass spectrometric analysis related to endocrine disrupting compounds in aquatic environmental samples*". Journal of Chromatography A, 974(1-2), 23-51. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)00907-X

Qiang Y., Antony J., Sharma A., Nutting J., Sikes D., Meyer D (2005) "*Iron/iron oxide core-shell nanoclusters for biomedical applications*". Journal of Nanoparticle Research (8), 489–496. DOI:10.1007/s11051-005-9011-3

Rajendran K. y Sen S. (2018) "*Adsorptive removal of carbamazepine using biosynthesized hematite nanoparticles*". Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 9, 122–127. DOI:10.1016/j.enmm.2018.01.001

Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad Ambiental, Boletín Oficial del Estado. Madrid, 12 de septiembre de 2015, num. 219.

Rivas F., Beltrán F., Encinas A. (2012) "*Removal of emergent contaminants: integration of ozone and photocatalysis*". Journal of environmental management, 100, 10-15. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.01.025

Rivera-Utrilla J., Sánchez M., Ferro M., Prados G., Ocampo R. (2013) "*Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water*". A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268– 1287. DOI:10.1016/j.chemosphere.2013.07.059

Rodriguez-Narvez M., Peralta M., Goonetilleke A., Bandala R. (2017) "*Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review*". *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380. DOI:10.1016/j.cej.2017.04.106

Schweitzer L., Noblet J. (2018) "*Water Contamination and Pollution*". In *Green Chemistry* (261-290), Elsevier. DOI:10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X

Singh N., Poonia T., Singh S., Lal S., Kumar S., Mittal S. (2022) "*Challenges of water contamination in urban areas*". *Elsevier*, 6, 173-202. DOI:10.1016/B978-0-323-91838-1.000087

Sipma J., Osuna B., Collado N., Monclús H., Ferrero G., Comas J., Rodríguez R. (2010) "*Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge system*". *Desalination*, 250 (2), 653-659. DOI: 10.1016/j.desal.2009.06.073

Sophia C. y Lima, E. (2018). "*Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption*". *Ecotoxicology and environmental safety*, 150, 1-17. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.12.026

Tajabadi M. y Khosroshahi M. (2012) "*New Finding on Magnetite Particle Size Reduction by Changing Temperature and Alkaline Media Concentration*" *APCBEE Procedia*, 3, 140 – 146. DOI: 10.1016/j.apcbee.2012.06.060

Villagrasa M., López de Alda M., Barceló D. (2006) "*Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry: a review*" *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 953–972. DOI:10.1007/s00216-006-0471-9

Wang W., Zhu Y., Ruan M. (2007) "*Microwave-assisted synthesis and magnetic property of magnetite and hematite nanoparticles*". *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 419–426. DOI: 10.1007/s11051-005-9051-8

Wang J., Liu X., Hu B., Lu G., Wang Y. (2014) "*Efficient catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable liquid biofuels via furan derivatives*". *Rsc Advances*, 4(59), 31101-31107. DOI: 10.1039/C4RA04900D

Zandvoort V., Wang Y., Rasrendra C., van Eck E., Buijninx P., Heeres H., Weckhuysen B. (2013) "*Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: influence of feedstock and processing conditions*". *ChemSusChem*, 6(9), 1745-1758. DOI: 10.1002/cssc.201300332

Zhang Y., Geißen S., Gal C. (2008) "*Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies*". *Chemosphere*, 73(8), 1151–1161. DOI:10.1016/j.chemosphere.2008.07.086

Zhang Y., Liu Q., Yang C., Wu S., Cheng J. (2019) "*Magnetic aluminum-based metal organic framework as a novel magnetic adsorbent for the effective removal of minocycline from aqueous solutions*", *Environmental Pollution*, 255, DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113226.

Zhang, H., Chen, L., Li, L. et al. (2017) "*Magnetic porous carbon microspheres synthesized by simultaneous activation and magnetization for removing methylene blue*". *Journal of Porous Materials*, 24, 341–353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0267-z>

7. APÉNDICES

A. Lista de símbolos

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
5-HMF	5-Hidroximetilfurfural
BET	Brunauer, Emmett y Teller
C_0	Concentración inicial
C_e	Concentración en el equilibrio
C_t	Concentración a un tiempo t
CBZ	Carbamazepina
DRX	Difracción de rayos X
EDX	Energía dispersiva de rayos X
Fe_t	Hierro con respecto al total de la muestra
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
ICP-MS	Espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente
K_F	Capacidad de adsorción relativa del adsorbente
K_L	Constante relacionada con la energía libre de adsorción
M_t	Magnetita con respecto al total de la muestra
1/n	Favorabilidad de la adsorción
o.p.m	Oscilaciones por minuto
q_e	Cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente
q_{sat}	Concentración máxima de adsorción en monocapa
S_{BET}	Superficie específica
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TG	Termogravimetría
TPD	Desorción a temperatura programada
UV	Ultravioleta visible
V_{meso}	Volumen mesoporos
V_{micro}	Volumen microporos
W_t	Wustita con respecto al total de la muestra

B. Otros

B.1. Micrografías adsorbentes magnéticos

B.1.1. Micrografías Glucosa

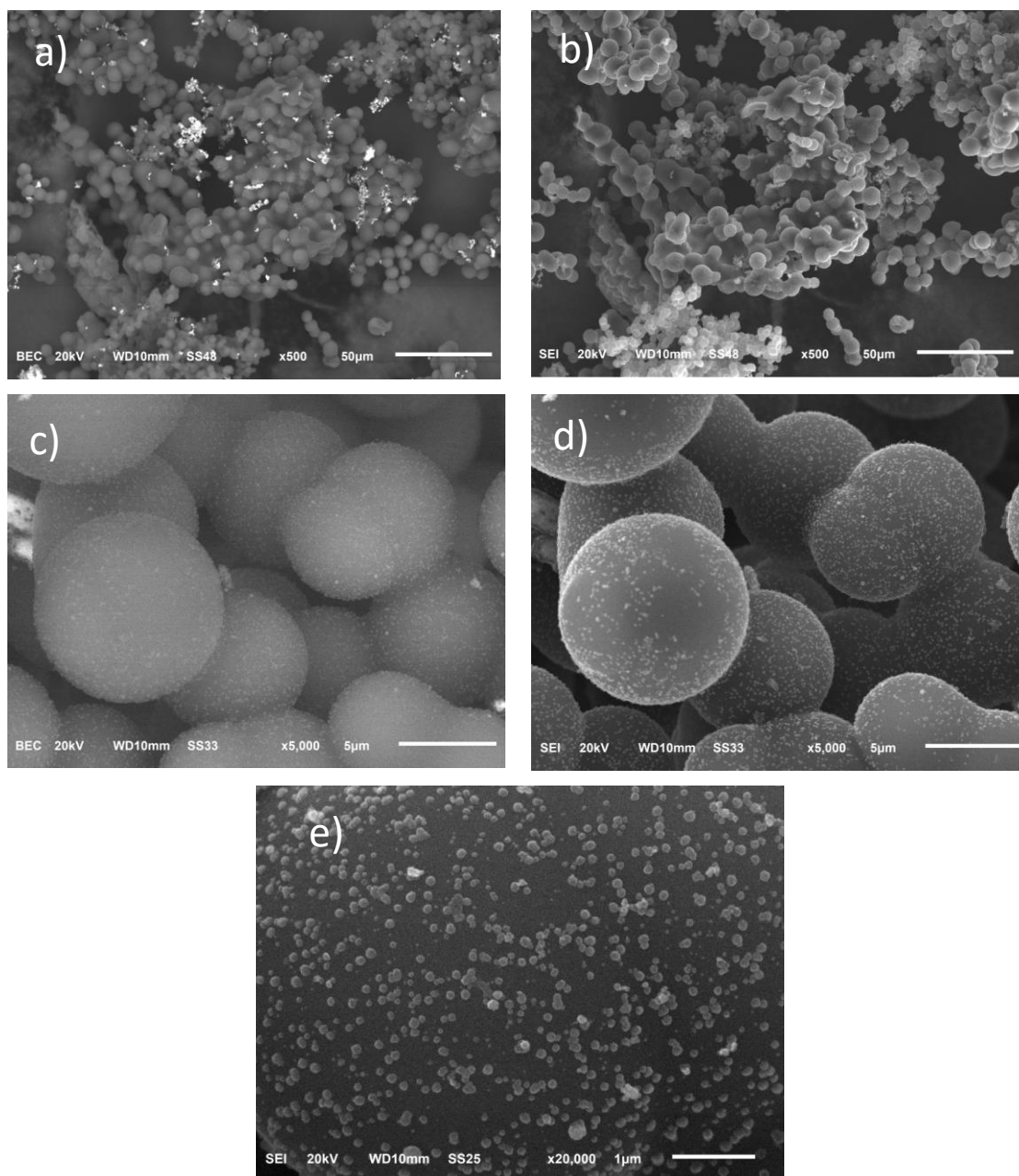


Figura I. a) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones retrodispersados, b) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones secundarios, c) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones retrodispersados, d) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones secundarios, e) Micrografía a 20000 aumentos mediante electrones secundarios

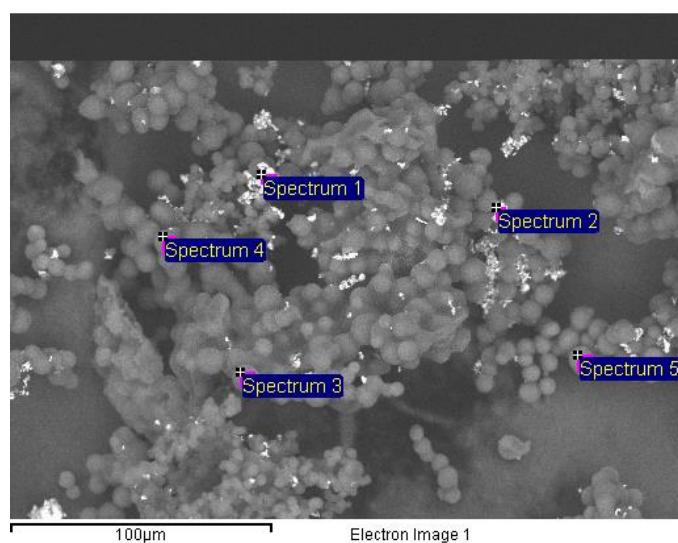


Figura II. Micrografía de los espectros tomados para la muestra de glucosa

Tabla I. Composición en peso de los distintos elementos presentes en la muestra de glucosa

	C	O	S	Fe	Zn
Espectro 1	49.33	1.77	0.34	47.35	1.22
Espectro 2	47.33	27.05	0.33	24.73	0.57
Espectro 3	89.98	9.25		0.78	
Espectro 4	92.40	7.23		0.37	
Espectro 5	90.09	9.58		0.33	

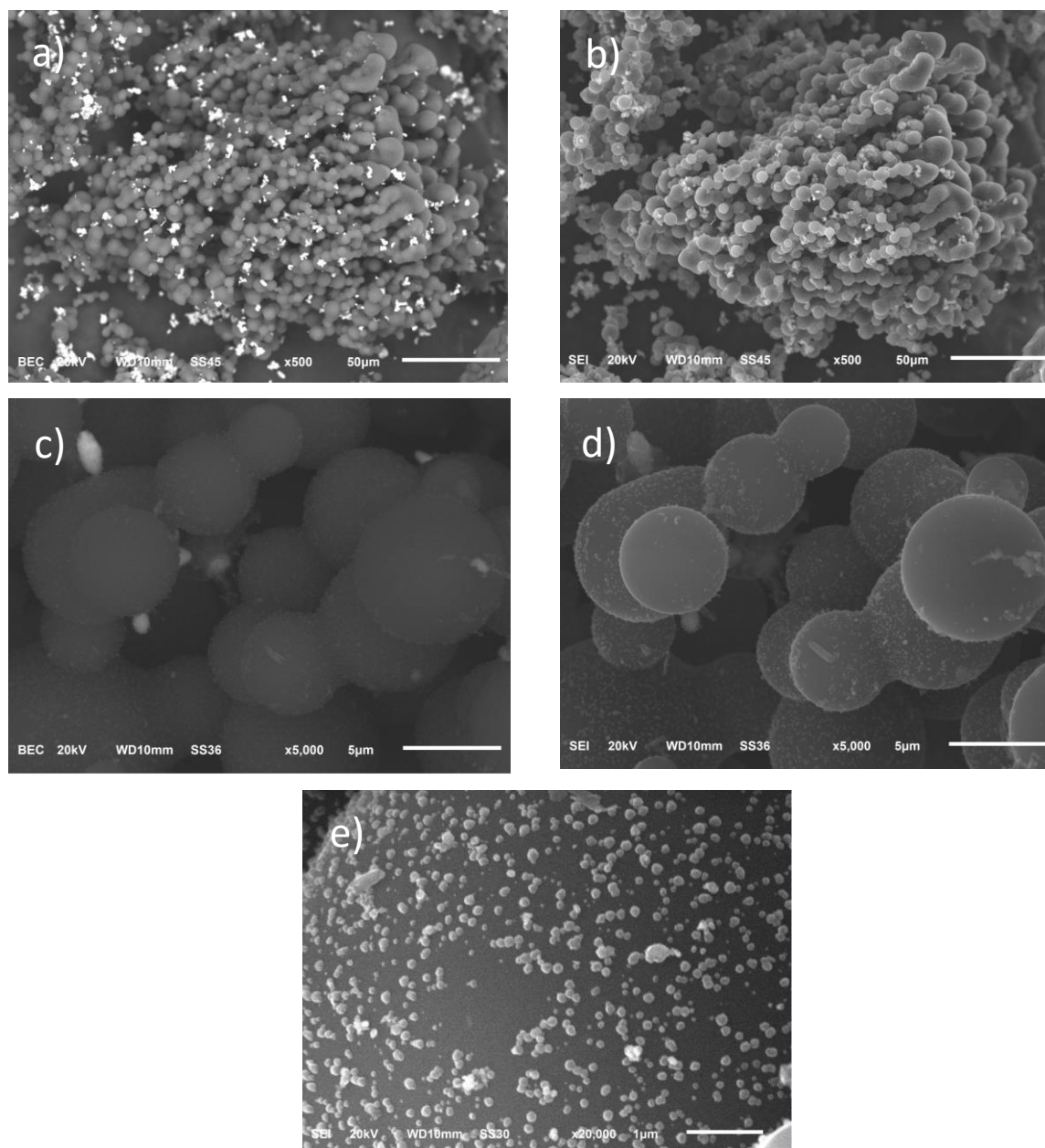
B.1.2. Micrografías Glucosa 2Fe

Figura III. a) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones retrodispersados, b) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones secundarios, c) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones retrodispersados, d) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones secundarios, e) Micrografía a 20000 aumentos mediante electrones secundarios

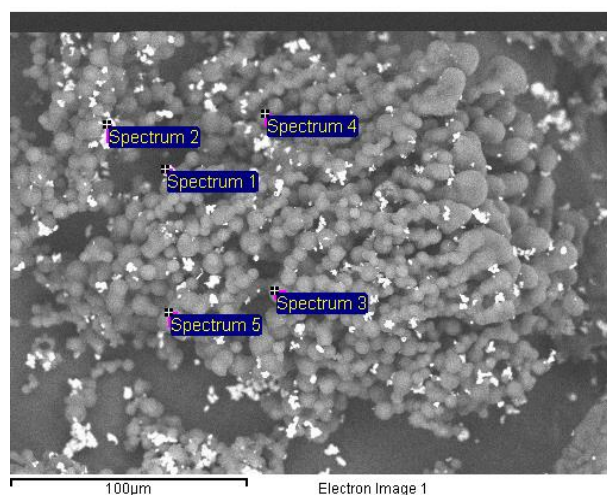


Figura IV. Micrografía de los espectros tomados para la muestra de glucosa 2Fe

Tabla II. Composición en peso de los distintos elementos presentes en la muestra de glucosa 2Fe

	C	O	S	Fe	Zn
Espectro 1	35.84	28.91	0.12	33.46	0.38
Espectro 2	46.63	11.38	0.19	40.39	0.18
Espectro 3	93.20	6.35		0.45	
Espectro 4	93.18	4.31		2.52	
Espectro 5	94.53	4.96		0.51	

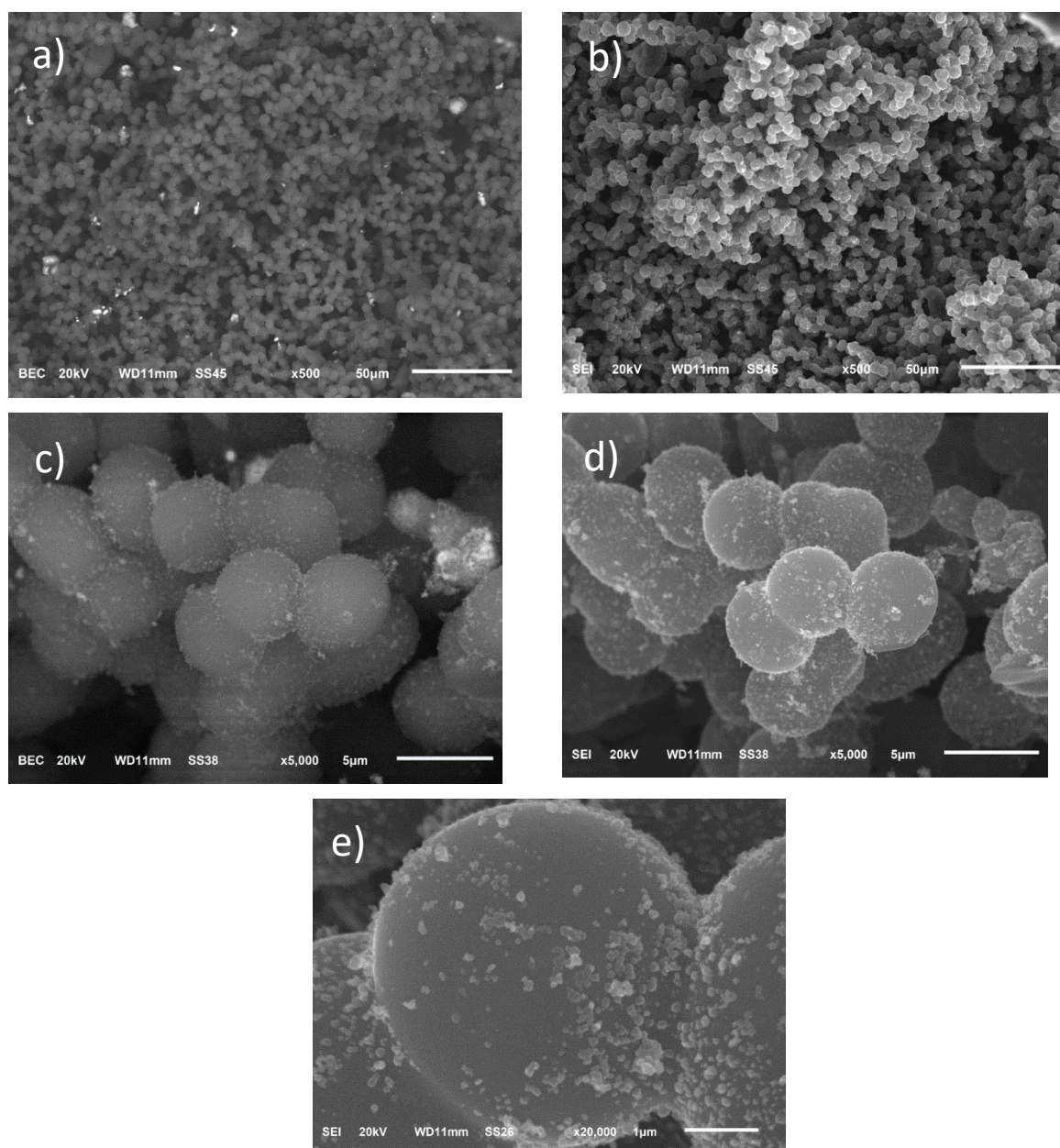
B.1.3. Micrografías Xilosa

Figura V. a) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones retrodispersados, b) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones secundarios, c) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones retrodispersados, d) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones secundarios, e) Micrografía a 20000 aumentos mediante electrones secundarios

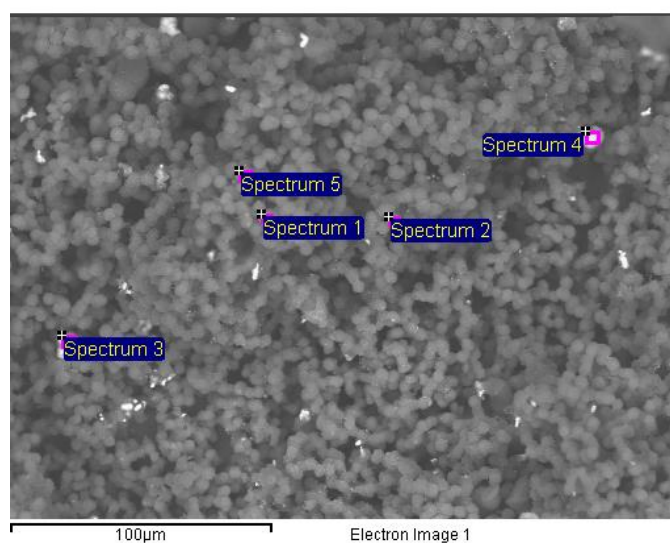


Figura VI. Micrografía de los espectros tomados para la muestra de xilosa

Tabla III. Composición en peso de los distintos elementos presentes en la muestra de xilosa

	C	O	S	Fe	Zn
Espectro 1	88,69	10,36		0,95	
Espectro 2	88,64	10,41		0,95	
Espectro 3	45,00	1,06	0,58	52,52	0,84
Espectro 4	44,65	23,96	0,41	30,57	0,41
Espectro 5	87,22	10,33		2,45	

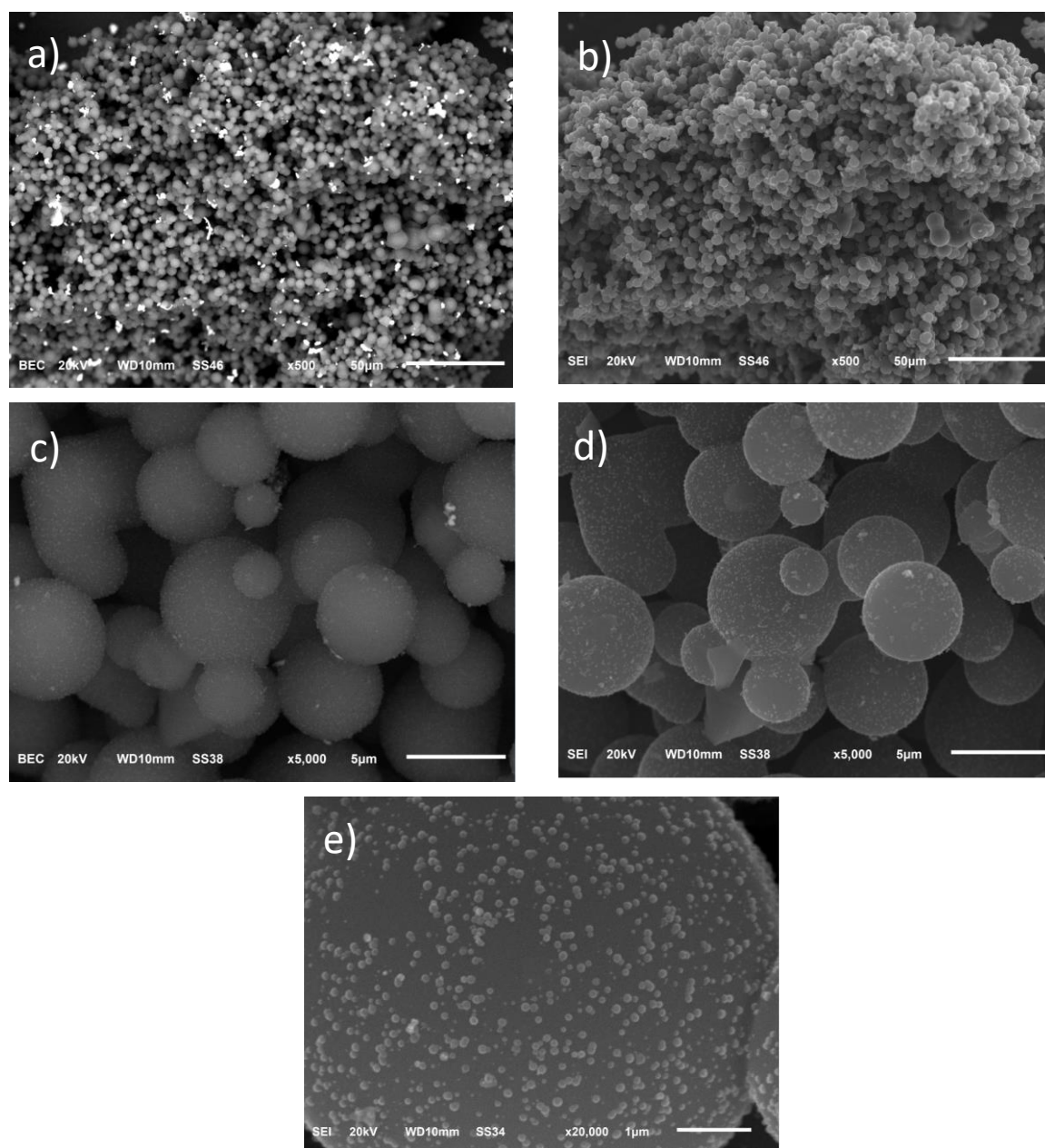
B.1.4. Micrografías Xilosa 2Fe

Figura VII. a) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones retrodispersados, b) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones secundarios, c) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones retrodispersados, d) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones secundarios, e) Micrografía a 20000 aumentos mediante electrones secundarios

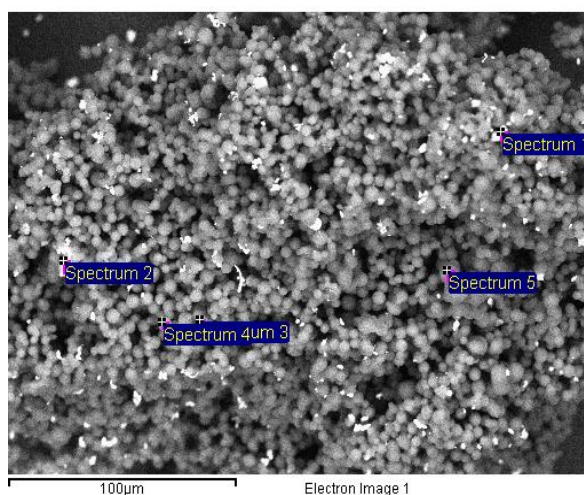


Figura VIII. Micrografía de los espectros tomados para la muestra de xilosa 2Fe

Tabla IV. Composición en peso de los distintos elementos presentes en la muestra de xilosa 2Fe

	C	O	S	Fe	Zn
Espectro 1	57.68	6.52	0.18	34.45	1.17
Espectro 2	35.51	0.61	0.67	58.32	4.90
Espectro 3	92.20	7.12		0.69	
Espectro 4	92.42	7.17		0.42	
Espectro 5	78.54	12.57		8.90	

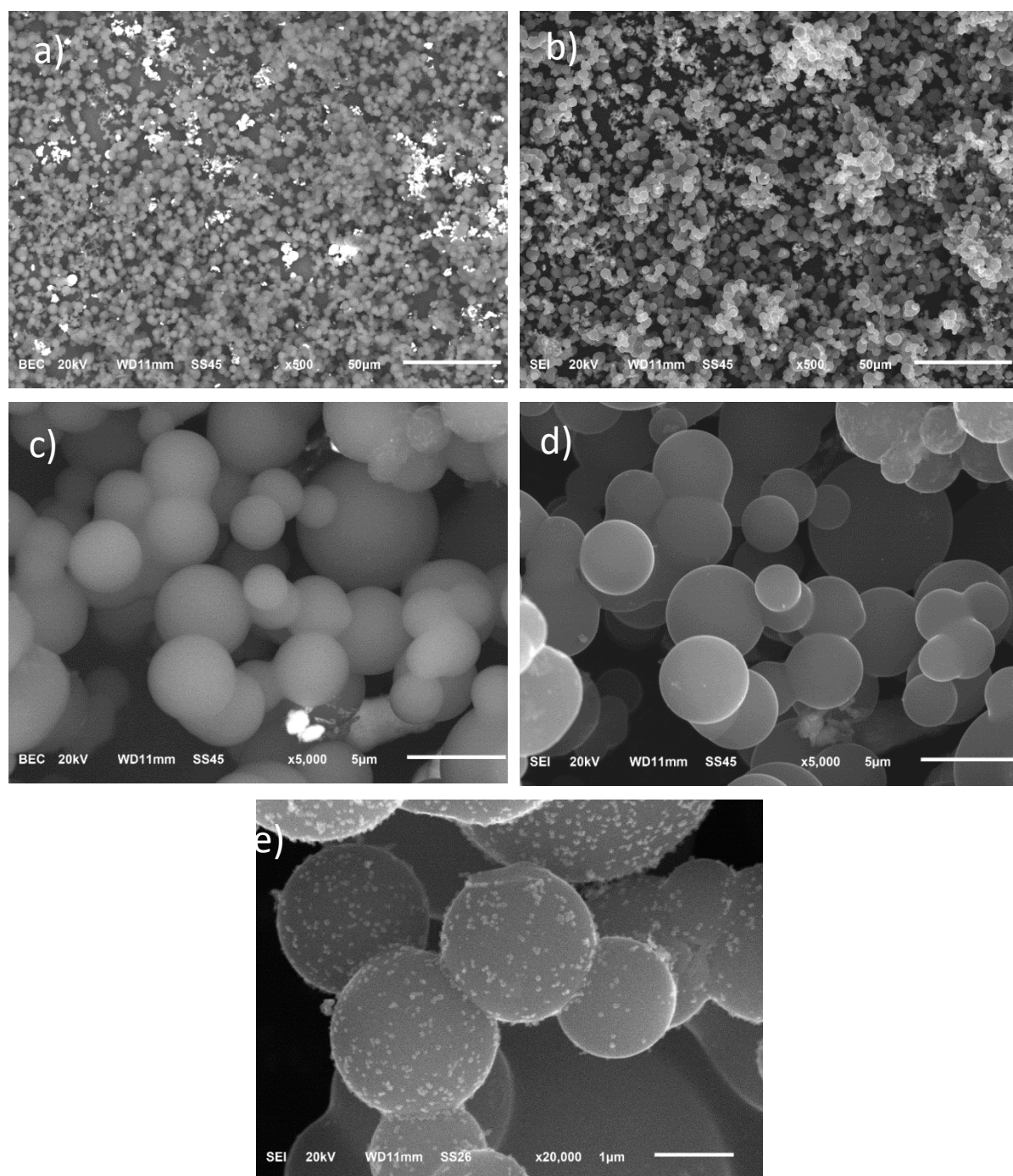
B.1.5. Micrografías Furfural

Figura IX. a) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones retrodispersados, b) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones secundarios, c) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones retrodispersados, d) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones secundarios, e) Micrografía a 20000 aumentos mediante electrones secundarios

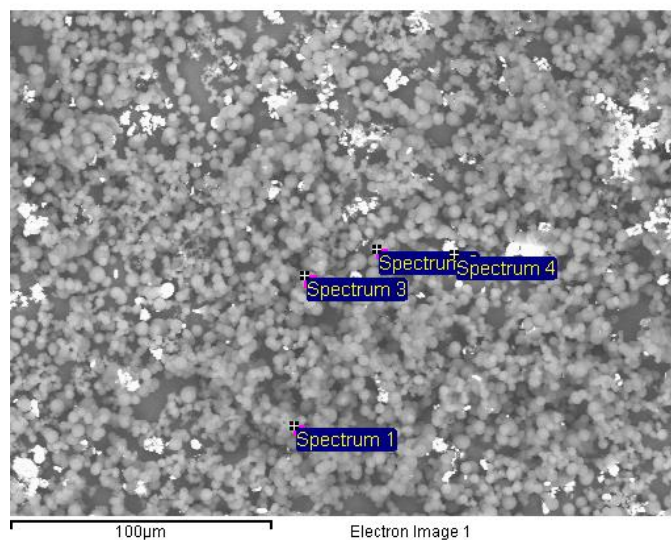


Figura X. Micrografía espectros tomados para la muestra de furfural

Tabla V. Composición en peso de los distintos elementos presentes en la muestra de furfural

	C	O	S	Fe	Zn
Espectro 1	94,67	5,03		0,3	
Espectro 2	91,76	7,98		0,26	
Espectro 3	93,48	6,24		0,27	
Espectro 4	44,72	10,6	0,32	43,56	0,8

B.1.6. Micrografías 5-HMF

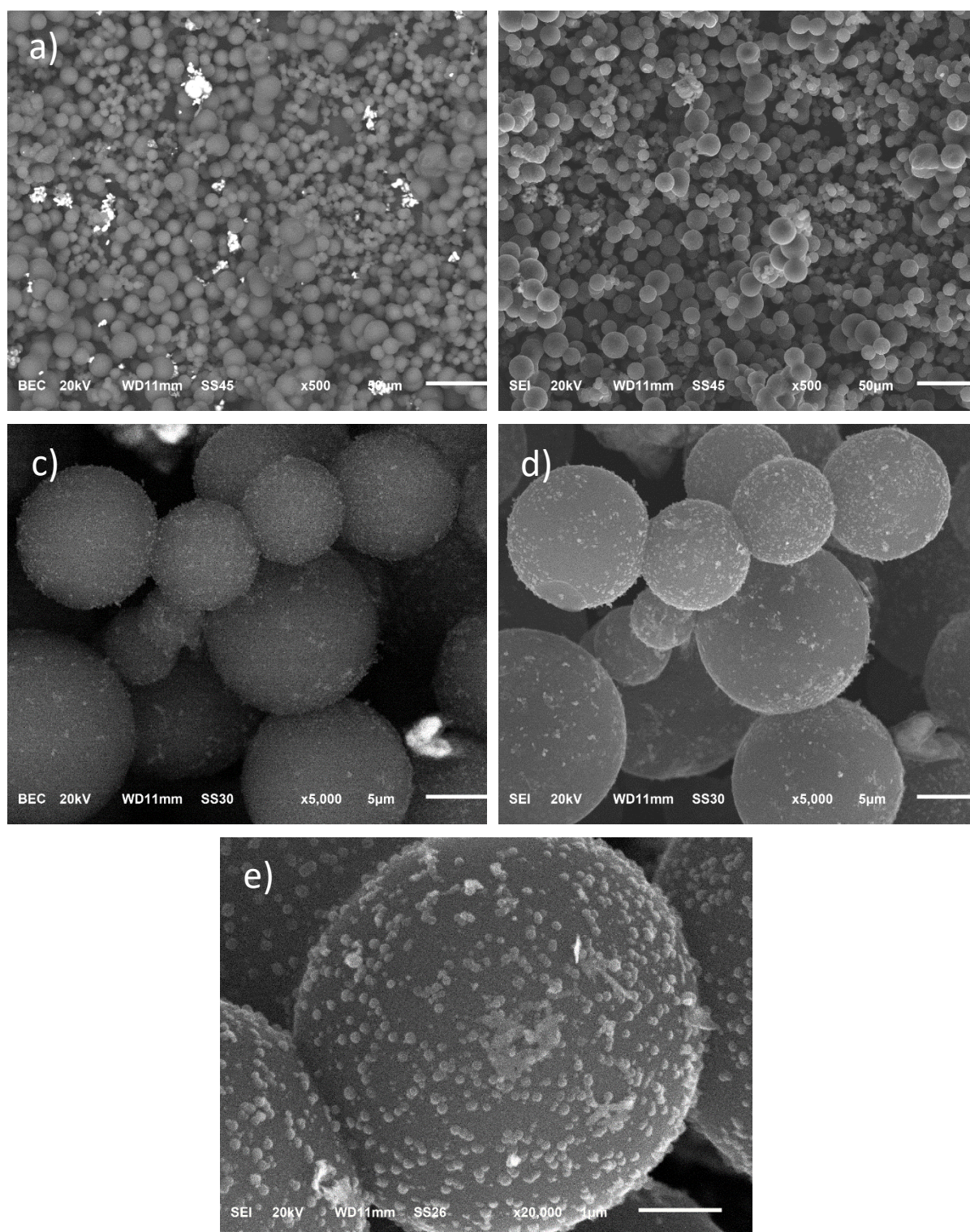


Figura XI. a) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones retrodispersados, b) Micrografía a 500 aumentos mediante electrones secundarios, c) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones retrodispersados, d) Micrografía a 5000 aumentos mediante electrones secundarios, e) Micrografía a 20000 aumentos mediante electrones secundarios

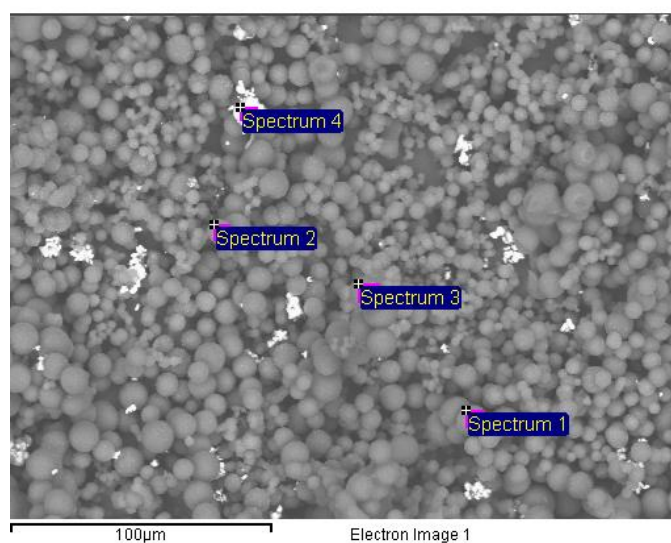


Figura XII. Micrografía de los espectros tomados para la muestra de 5-HMF

Tabla VI. Composición en peso de los distintos elementos presentes en la muestra de 5-HMF

	C	O	S	Fe	Zn
Espectro 1	93,01	6,99			
Espectro 2	91,49	8,13		0,38	
Espectro 3	93,52	6,48			
Espectro 4	30,73	30,21	0,69	36,69	1,68

B.2. Adsorción partículas de hierro

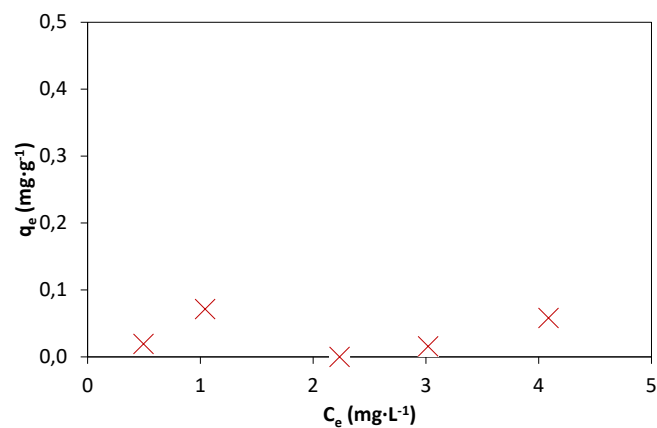


Figura XIII. Adsorción partículas de hierro

B.3. Ajuste cinético modelo

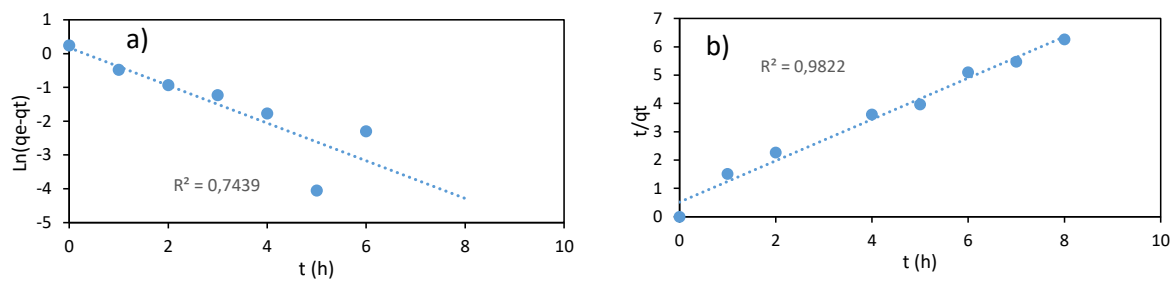


Figura XIV. Ajuste cinético modelo para el adsorbente sintetizado a partir de xilosa 2Fe para 5 ppm a) ajuste a pseudo-primero orden, b) ajuste a pseudo-segundo orden