



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE QUÍMICA-ICUAP

*“ADSORCIÓN Y FOTODEGRADACIÓN DEL
COMPLEJO DE GADOLINIO DOTA”*

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS
(FISICOQUÍMICA)

PRESENTA:

I.Q. MARIO ALBERTO GUERRERO MORALES

ASESORA:

Dra. María de la Paz Elizalde González

PUEBLA, MÉXICO

MARZO 2016

DEDICATORIA

A mi madre:

Por el gran amor y apoyo ilimitado e incondicional que siempre me ha brindado, porque es un ejemplo de fortaleza frente a cualquier obstáculo, por haberme enseñado a ser un hombre de bien, por ser la mujer que me dio la vida y me ha enseñado a vivirla con el ejemplo.

A mi familia:

Que siempre creyó en mí y en quienes encontré apoyo con sus palabras de aliento, especialmente mis hermanos y mi primo.

A mi novia Jazmín:

Por su amor, paciencia y comprensión a lo largo de esta importante etapa de mi vida, porque es alguien especial que siempre me demostró en todo momento que cuento con ella.

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la Comisión Revisora y Miembros del Jurado

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1. Dr. Martín Marino Dávila Jiménez | Fac. de Cs. Químicas de la BUAP |
| 2. Dra. Lidia Esmeralda García Díaz | Fac. de Cs. Químicas de la BUAP |
| 3. Dra. María Josefina Robles Águila | CIDS-ICUAP |
| 4. Dr. Cesar Nieto Delgado | IPICYT San Luis Potosí, S.L.P. |

A las instituciones y profesores que favorecieron el desarrollo de la tesis

Al CONACYT (México) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría (Registro: 5990054).

A todos los integrantes del cuerpo académico “Química física básica y aplicada” por su contribución durante los coloquios internos.

Al Centro de Investigación Ambiental Helmholtz-UFZ (Leipzig, Alemania) por permitirme realizar una estancia científica y principalmente al Dr. Jürgen Mattusch por su gran hospitalidad.

Al Dr. Rodolfo Trejo por su asesoría en el diseño de un tanque agitado.

A la Dra. Esmeralda García por todo su apoyo y confianza a lo largo de mi estadía en el laboratorio de adsorción y cromatografía.

Al Dr. César Nieto por su apoyo en la determinación de grupos funcionales superficiales y del diagrama de especiación de DOTA.

A la Dra. María de la Paz Elizalde González, asesora de esta tesis, por todo el esfuerzo, paciencia y dedicación durante la elaboración de este trabajo, así como sus enseñanzas académicas y personales.

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio de Adsorción y Cromatografía del Centro de Química del ICUAP

Índice

| | Pág. |
|--|-------------|
| Introducción | XIV |
| Hipótesis | XVII |
| Objetivos | XVII |
| | |
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES | |
| 1.1 Imagenología por resonancia magnética y agentes de contraste basados en gadolinio. | 1 |
| 1.2 Dotarem (gadoterato de meglumina) | 3 |
| 1.3 Fibrosis sistémica nefrogénica (NSF) | 4 |
| 1.4 Adsorbentes carbonáceos | 4 |
| 1.5 Activación de adsorbentes carbonáceos con ácido fosfórico | 5 |
| 1.6 Desarrollo de la porosidad en carbones por activación con ácido fosfórico | 6 |
| 1.7 Óxidos superficiales en carbones, generación de superficies oxidadas | 6 |
| 1.8 Factores que controlan el proceso de adsorción, cargas superficiales | 7 |
| 1.9 Dióxido de titanio | 8 |
| 1.10 Fotocatalizadores compuestos TiO ₂ /carbón | 9 |
| Justificación | 11 |
| Diagrama general de la tesis | 13 |
| | |
| CAPÍTULO 2. ADSORCIÓN DEL AGENTE DE CONTRASTE BASADO EN GADOLINIO “DOTA” | |
| 2.1 Investigaciones previas | 14 |
| 2.2 Parte experimental | 18 |
| 2.2.1 Tratamientos | 18 |
| 2.2.1.1 Activación química | 18 |
| 2.2.1.2 Hidratación | 18 |
| 2.2.1.3 Oxidación | 19 |
| 2.2.1.4 Carbonización y tratamiento térmico | 19 |
| 2.2.2 Caracterización de los adsorbentes carbonáceos producidos | 20 |
| 2.2.2.1 Isotherma de adsorción de nitrógeno | 20 |
| 2.2.2.2 Análisis por espectroscopía EDS | 21 |
| 2.2.2.3 Punto de carga cero | 21 |
| 2.2.2.4 Espectroscopía infrarroja | 22 |
| 2.2.2.5 Grupos funcionales ácidos | 23 |
| 2.2.3 Adsorción de urea en disolución acuosa | 24 |

| | |
|--|----|
| 2.2.4 Adsorción de creatinina en disolución acuosa | 26 |
| 2.2.5 Adsorción de cloruro en disolución acuosa | 27 |
| 2.2.6 Adsorción de sodio en disolución acuosa | 29 |
| 2.2.7 Adsorción de DOTA | 30 |
| 2.2.8 Adsorción de DOTA en disolución acuosa sobre grafito | 33 |
| 2.2.8.1 Isoterma de adsorción | 33 |
| 2.3 Resultados y discusión | 34 |
| 2.3.1 Caracterización de carbones | 34 |
| 2.3.1.1 Rendimiento de la carbonización | 34 |
| 2.3.1.2 Distribución del tamaño de partícula | 34 |
| 2.3.1.3 Caracterización textural | 35 |
| 2.3.1.4 Caracterización por punto de carga cero | 38 |
| 2.3.1.5 Caracterización espectroscópica | 39 |
| 2.3.1.6 Caracterización por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva | 40 |
| 2.3.2 Adsorción de los cuatro principales componentes presentes en la orina: urea, creatinina, cloruro y sodio | 44 |
| 2.3.2.1 Isoterma de urea y creatinina en disolución acuosa | 45 |
| 2.3.2.2 Isoterma de adsorción de cloruro y sodio en disolución acuosa | 46 |
| 2.3.3 Adsorción de DOTA | 48 |
| 2.4 Conclusiones | 57 |

CAPÍTULO 3. ADSORCIÓN DEL COMPLEJO DE GADOLINIO “DOTA” EN UN TANQUE AGITADO

| | |
|---|----|
| 3.1 Investigaciones previas | 58 |
| 3.2 Parte experimental | 60 |
| 3.2.1 Adsorción de DOTA en una matriz de orina sintética | 60 |
| 3.2.1.1 Curva de calibración | 61 |
| 3.2.1.2 Estudio cinético | 61 |
| 3.3 Resultados y discusión | 63 |
| 3.3.1 Adsorción del complejo de gadolinio DOTA en un tanque agitado | 63 |
| 3.4 Conclusiones | 67 |

CAPÍTULO 4. FOTODEGRADACIÓN DEL COMPLEJO DE GADOLINIO “DOTA” BAJO RADIACIÓN SOLAR ARTIFICIAL

| | |
|--|----|
| 4.1 Investigaciones previas | 68 |
| 4.2 Parte experimental | 71 |
| 4.2.1 Caracterización de material composite TiO ₂ /carbón | 71 |
| 4.2.1.1 Isoterma de adsorción de nitrógeno | 71 |

| | |
|---|-----|
| 4.2.1.2 Análisis EDS | 71 |
| 4.2.2 Adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética sobre el material composite | 71 |
| 4.2.2.1 Curva de calibración | 71 |
| 4.2.2.2 Isoterma de adsorción | 72 |
| 4.2.3 Fotólisis y fotodegradación de DOTA | 73 |
| 4.2.3.1 Fotólisis en disolución acuosa | 73 |
| 4.2.3.2 Fotólisis en presencia de carbón | 73 |
| 4.2.3.3 Fotodegradación en disolución acuosa utilizando TiO ₂ | 73 |
| 4.2.3.4 Fotodegradación por el composite TiO ₂ /carbón | 74 |
| 4.2.4 Detección de Gd ³⁺ libre después de la fotodegradación de DOTA sobre el composite TiO ₂ /carbón | 75 |
| 4.2.5 Identificación de los productos de fotodegradación de DOTA | 75 |
| 4.3 Resultados y discusión | 77 |
| 4.3.1 Caracterización | 77 |
| 4.3.1.1 Caracterización textural | 77 |
| 4.3.1.2 Análisis EDS | 79 |
| 4.3.1.3 Análisis de difracción de rayos X | 80 |
| 4.3.2 Adsorción de DOTA sobre el material composite TiO ₂ /carbón | 80 |
| 4.3.3 Transformación de DOTA por fotólisis y fotodegradación con radiación solar artificial | 81 |
| 4.3.3.1 Fotólisis en disolución acuosa | 81 |
| 4.3.3.2 Fotodegradación en disolución acuosa utilizando TiO ₂ comercial | 82 |
| 4.3.3.3 Fotodegradación en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador el composite TiO ₂ /carbón | 86 |
| 4.3.3.4 Fotólisis en disolución acuosa en presencia de carbón | 91 |
| 4.3.3.5 Fotodegradación en una matriz de orina sintética utilizando el composite TiO ₂ /carbón | 92 |
| 4.3.4 Desorción y quelación | 93 |
| 4.3.5 identificación de los productos de fotodegradación | 94 |
| 4.4 Conclusiones | 97 |
| BIBLIOGRAFÍA | 98 |
| ANEXOS | 103 |

Nomenclatura

| Símbolo | Descripción |
|-------------------------------|---|
| [A] | Concentración de la especie A |
| [A] ₀ | Concentración inicial de la especie A |
| A | Área |
| b | Constante de la ecuación de Langmuir |
| C | Concentración |
| C ₀ | Concentración inicial |
| C _e | Concentración en el equilibrio |
| D _{ef} | Difusividad efectiva |
| k | Constante de velocidad de primer orden |
| k ₁ | Constante de velocidad de adsorción de <i>pseudo</i> -primer orden |
| k ₂ | Constante de velocidad de adsorción de <i>pseudo</i> -segundo orden |
| K _D | Coefficiente de distribución |
| k _f | Coefficiente de película |
| k _F | Constante de la ecuación de Freundlich |
| Log K | Constante de estabilidad |
| Log P _{butanol/agua} | Coefficiente de reparto |
| m | Masa |
| m/z | Relación masa carga |
| n | Parámetro exponencial de la ecuación de Freundlich |
| P.A. | Peso atómico |
| pH _{pcc} | pH punto de carga cero |
| pK _a | Constante de disociación |
| Q | Cantidad de moles intercambiados por gramo de carbón |
| q _A | Cantidad adsorbida en el adsorbente |
| q _e | Cantidad adsorbida |
| q _{e, calc.} | Cantidad adsorbida calculada |
| q _{e, exper.} | Cantidad adsorbida experimental |
| q _m | Capacidad de monocapa |
| R ² | Coefficiente de correlación |
| t | tiempo |
| t _{1/2} | Tiempo de vida media |
| t _R | Tiempo de retención |
| ua | Unidades arbitrarias |
| ua ² | Unidades arbitrarias al cuadrado |
| v | Valencia |
| V | Volumen |
| W | Carga del material adsorbente |

Abreviaturas

| | |
|---------------|---|
| EDS | Espectroscopía de energía dispersiva |
| EDTA | Ácido etilendiamino tetraacético |
| EIC | Cromatogramas de iones extraídos |
| FIA | Análisis por inyección en flujo |
| FT-IR | Infrarrojo con transformada de Fourier |
| GBCA | Agente de contraste basado en gadolinio |
| HPLC-DAD | Cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de arreglo de diodos |
| HPLC ICP/MS | Cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de plasma acoplado inductivamente con detector de masas |
| HPLC Q-TOF/MS | Cromatografía de líquidos de alta resolución con detector de masas y cuadrupolo tiempo de vuelo |
| MRI | Imagenología por resonancia magnética |
| IUPAC | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada |
| NSF | Fibrosis sistémica nefrogénica |
| PAC | Carbón activado pulverizado |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| TIC | Cromatograma de iones totales |
| UV | Ultravioleta |

Lista de figuras

| Número | Título de la figura | Pág. |
|---------------|--|-------------|
| 2.1 | a) Espectro UV de una disolución de urea (10 mg L ⁻¹) y b) curva de calibración de disoluciones de urea. | 25 |
| 2.2 | Espectro UV de una disolución de creatinina (10 mg L ⁻¹). | 26 |
| 2.3 | a) Espectro UV-Vis de una disolución de cloruro (20 mg L ⁻¹) y b) curva de calibración de disoluciones de cloruro. | 28 |
| 2.4 | Intervalo lineal de las concentraciones de disoluciones de sodio determinadas por flamometría. | 30 |
| 2.5 | Curva de calibración de disoluciones de DOTA analizadas mediante HPLC Q-TOF/MS. | 32 |
| 2.6 | Comparación de la Isoterma de adsorción - desorción de nitrógeno de las muestras del lote 1: material precursor sin tratamiento (MGA), hidratado (MGA-W) y activado del lote 1 (MGA-10P(1) y MGA-25P(1)). | 36 |
| 2.7 | Comparación de la Isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras del lote 2, material precursor activado del lote 2 (MGA-10P(2) y MGA-25P(2)) y oxidado (MGA-10P-N y MGA-25P-N). | 36 |
| 2.8 | Comparación de la distribución del tamaño de poro, a) muestras del lote 1, material precursor sin tratamiento (MGA), hidratado (MGA-W) y activado (MGA-10P(1) y MGA-25P(1)) y b) muestras del lote 2, materiales activados (MGA-10P(2) y MGA-25P(2)) y oxidados (MGA-10P-N y MGA-25P-N). | 37 |
| 2.9 | (a) Curvas de titulación evaluadas para la determinación del punto de carga cero entre los carbones producidos y (b) distribución de los grupos funcionales ácidos. | 39 |
| 2.10 | Espectro de transmitancia en la región infrarroja del material precursor y de los carbones producidos. | 41 |
| 2.11 | Espectro EDS de la muestra MGA. (a) Imagen SEM de la superficie del carbón y (b) contenido relativo de los elementos carbono y oxígeno presentes en el carbón. | 42 |
| 2.12 | Espectro EDS de la muestra MGA-25P-N. (a) Imagen SEM de la superficie del carbón y (b) contenido de fósforo relativo a los elementos carbono y oxígeno presentes en el carbón. | 42 |
| 2.13 | Comparación de micrografías SEM del material precursor (residuo de aguacate) sin carbonizar y del adsorbente carbonáceo MGA-25P-N. | 43 |
| 2.14 | Cromatogramas HPLC-DAD de: (a) disolución de urea (10 mg mL ⁻¹) después de 20 y 720 min de contacto con el adsorbente carbonáceo y (b) disoluciones de urea con distinta concentración antes (línea punteada) y después (línea continua) del contacto (12 h) con el adsorbente carbonáceo. $\lambda = 225$ nm. | 45 |
| 2.15 | Comparación de cromatogramas HPLC-DAD de una disolución de creatinina (1 mg mL ⁻¹) inicial y después de 12 horas de contacto con el adsorbente carbonáceo. $\lambda = 236$ nm. | 46 |
| 2.16 | Isoterma de adsorción de cloruro en disolución acuosa sobre el adsorbente carbonáceo, determinada por: a) análisis cromatográfico iónico y b) espectroscopía ultravioleta y de c) sodio determinado por flamometría. Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 | 47 |

| | | |
|------|---|----|
| | g mL ⁻¹ . | |
| 2.17 | Curvas cinéticas de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética sobre el adsorbente carbonáceo MGA-25P-N, ajustadas con ecuaciones de <i>pseudo</i> -primer (línea continua) y segundo (línea punteada) orden. Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL ⁻¹ . | 48 |
| 2.18 | Isotermas de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética sobre el adsorbente carbonáceo (MGA-25P-N), ajustada con las ecuaciones de Langmuir (línea continua) y Freundlich (línea punteada). Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL ⁻¹ . | 50 |
| 2.19 | Diagrama de especiación del gadoterato de meglumina DOTA | 54 |
| 2.20 | Isoterma de adsorción de DOTA en disolución acuosa sobre grafito Carbpac C, comparada con la isoterma obtenida en la fig. 2.18. Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL ⁻¹ . | 56 |
| 3.1 | Curva de calibración de DOTA en una matriz de orina sintética. | 61 |
| 3.2 | Sistema de tanque agitado. | 62 |
| 3.3 | Curvas cinéticas de adsorción del complejo de gadolinio DOTA en una matriz de orina sintética en un tanque agitado. Valores experimentales (●) ajustados con las ecuaciones de <i>pseudo</i> -primer/segundo orden (líneas continuas). Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL ⁻¹ . | 65 |
| 4.1 | Curva de calibración de disoluciones de DOTA con concentración de: a) 2000, 1500, 1200, 800 y 400 mg L ⁻¹ , analizadas mediante HPLC Q-TOF/MS y b) 2000, 1200 y 400 mg L ⁻¹ , analizadas mediante HPLC ICP/MS (FIA). | 72 |
| 4.2 | Isoterma de adsorción – desorción de nitrógeno del material composite TiO ₂ /carbón. | 77 |
| 4.3 | Distribución de tamaño de poros del material composite TiO ₂ /carbón. | 78 |
| 4.4 | Espectro EDS del material composite TiO ₂ /carbón. (a) Imagen SEM con la distribución de Ti (●) y Ca (●) en la superficie del composite y (b) comparación del contenido de los principales elementos inorgánicos presentes en el composite. | 79 |
| 4.5 | Espectro EDS del carbón de semilla de guayaba, los histogramas (a) y (b) muestran los porcentajes de los elementos presentes en cada material. | 80 |
| 4.6 | Isoterma de adsorción de disoluciones de DOTA sobre el composite TiO ₂ /carbón en: a) disolución acuosa analizada mediante HPLC Q-TOF/MS e ICP/MS (FIA) y b) una matriz de orina sintética analizadas mediante HPLC ICP/MS (FIA). | 81 |
| 4.7 | a) Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L ⁻¹) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos de exposición y b) evolución del proceso de fotólisis. | 82 |
| 4.8 | a) Cromatogramas LC/ICP-MS de DOTA (1 mg L ⁻¹) con TiO ₂ fase rutilo (1140 mg L ⁻¹) marca ABCR expuesta a radiación solar a diferentes tiempos de exposición y b) evolución del proceso de fotodegradación. | 83 |
| 4.9 | Cromatogramas LC/ICP-MS de las disoluciones de DOTA (1 mg L ⁻¹) expuestas a radiación solar artificial en presencia de diferentes marcas de TiO ₂ fase anatasa con un tiempo de exposición de 1 hora. | 84 |

| | | |
|------|--|----|
| 4.10 | Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L ⁻¹) con TiO ₂ (100 mg L ⁻¹) marca Aldrich, expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos. | 85 |
| 4.11 | a) Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L ⁻¹) con TiO ₂ (10 mg L ⁻¹) marca Aldrich expuesta a radiación solar a diferentes tiempos y aplicando agitación mediante burbujas de aire y b) evolución del proceso de fotodegradación. | 85 |
| 4.12 | a) Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L ⁻¹) con material composite TiO ₂ /carbón (33.6 mg mL ⁻¹) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos y b) evolución del proceso de fotodegradación con distintas dosificaciones de TiO ₂ /carbón. | 87 |
| 4.13 | Logaritmo natural de la concentración contra el tiempo de exposición de distintas dosificaciones de TiO ₂ /carbón. | 87 |
| 4.14 | Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L ⁻¹) en contacto con composite TiO ₂ /carbón (33.5 mg mL ⁻¹) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos y aplicando agitación mediante burbujas de aire. | 89 |
| 4.15 | a) Evolución del proceso de fotodegradación y b) el logaritmo natural de la concentración contra el tiempo de exposición, de disoluciones de DOTA (1 mg L ⁻¹) con distintas dosificaciones de composite, a distintos tiempos de exposición y aplicando agitación mediante burbujas de aire. | 90 |
| 4.16 | Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L ⁻¹) en contacto con carbón de semilla de guayaba (33.5 mg mL ⁻¹) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos. | 91 |
| 4.17 | Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L ⁻¹) en orina sintética con composite TiO ₂ /carbón (33.6 mg mL ⁻¹) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos y en ausencia de aire. | 93 |
| 4.18 | Cromatogramas LC/ICP-MS de las muestras: a) DOTA en disolución acuosa (1 mg L ⁻¹), b) DOTA en disolución acuosa después de 8.5 horas de exposición a radiación solar artificial en presencia del composite TiO ₂ /carbón y c) disolución de desorción mezclada con EDTA. | 94 |
| 4.19 | Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (10 mg L ⁻¹) expuesta a radiación UV a tiempos: a) cortos y b) medianos de exposición en presencia del composite TiO ₂ /carbón (33.33 mg mL ⁻¹). | 95 |
| 4.20 | Cromatograma TIC y EIC (LC/QTOF-MS) de la disolución DOTA (10 mg L ⁻¹) en contacto con el composite TiO ₂ /carbón expuesta a 30 minutos de radiación ultravioleta. | 95 |

Lista de tablas

| Número | Título de la tabla | Pág. |
|---------------|--|-------------|
| 1.1 | Principales clases de compuestos usados en hospitales. | XIV |
| 1.2 | Complejos de gadolinio usados en MRI. | 2 |
| 2.1 | Porcentaje de eliminación de algunos micro-contaminantes encontrados en los efluentes de hospitales mediante tres post-tratamientos: O ₃ , PAC y UV. | 17 |
| 2.2 | Masas de residuos y volúmenes de activación usados en la preparación de dos lotes de carbón. | 18 |
| 2.3 | Masas del carbón activado con H ₃ PO ₄ y volúmenes del oxidante HNO ₃ 2N. | 19 |
| 2.4 | Condiciones de tratamiento de las muestras, previo a la medición de la isoterma de adsorción de nitrógeno. | 21 |
| 2.5 | Valores de pH inicial establecidos para la determinación de punto de carga cero. | 22 |
| 2.6 | Dilución de muestras de carbón para el espectro infrarrojo. | 23 |
| 2.7 | Relación de muestras para la determinación de la isoterma de adsorción de cloruro en disolución acuosa. | 29 |
| 2.8 | Muestras utilizadas para la determinación de la isoterma de adsorción de sodio en disolución acuosa. | 30 |
| 2.9 | Propiedades fisicoquímicas de DOTA. | 31 |
| 2.10 | Relación de muestras para el estudio cinético de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética. | 33 |
| 2.11 | Rendimientos de los adsorbentes carbonáceos producidos. | 34 |
| 2.12 | Fraccionamiento de los adsorbentes carbonáceos producidos. | 35 |
| 2.13 | Parámetros texturales de dos lotes de carbones producidos. | 38 |
| 2.14 | Principales componentes presentes en la orina humana. | 44 |
| 2.15 | Concentración de urea, creatinina, cloruro y sodio en orina sintética Synthetic Urine®. | 44 |
| 2.16 | Parámetros cinéticos de la adsorción de DOTA en agua y en orina sintética. | 49 |
| 2.17 | Constantes de la ecuación de Langmuir y Freundlich de la isoterma de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética. R ² = Coeficiente de correlación del ajuste lineal. | 51 |
| 2.18 | Constantes de la ecuación Freundlich obtenidas de los experimentos de adsorción de distintos GBCA en la tesis doctoral de Cyris. R ² = Coeficiente de correlación. | 52 |
| 2.19 | Comparación del contenido de especies de DOTA a pH 6.5. | 54 |
| 3.1 | Concentración en el equilibrio calculada teóricamente a partir de los datos obtenidos en un sistema batch y experimental (tanque agitado) para C ₀ = 2500 mg L ⁻¹ , V=0.75 L y W= 25 g. | 65 |
| 3.2 | Parámetros cinéticos del estudio de adsorción de DOTA en una matriz de orina sintética en un sistema de tanque agitado. | 66 |
| 4.1 | Experimentos de fotodegradación de DOTA con TiO ₂ . | 74 |
| 4.2 | Experimentos de fotodegradación de DOTA con composite TiO ₂ /carbón. | 75 |
| 4.3 | Relaciones de área y volumen (%) de micro y mesoporosidad y área superficial del composite TiO ₂ /carbón. | 78 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4.4 | Parámetros cinéticos de la fotodegradación de DOTA con composite TiO ₂ /carbón expuesto a radiación solar artificial sin agitación. | 88 |
| 4.5 | Parámetros cinéticos de la degradación de DOTA con el composite TiO ₂ /carbón expuestos a radiación solar artificial aplicando agitación mediante burbujas de aire. | 90 |
| 4.6 | Concentraciones de urea y creatinina de la muestra de orina dopada con DOTA y composite TiO ₂ /carbón antes y después de ser expuesta a radiación solar artificial por 4 horas. | 93 |
| 4.7 | Posibles estructuras formadas durante la fotodegradación del complejo de gadolinio DOTA. | 96 |

Comunicaciones derivadas

- Adsorción del agente de contraste basado en Gadolinio DOTA sobre adsorbente carbonáceo modificado. Curso-Taller "Eliminación de Compuestos Tóxicos del Agua: Adsorción y Procesos Avanzados de Oxidación". San Luis Potosí, S.L.P. Marzo 2015.
- Adsorción y fotodegradación del complejo de Gadolinio DOTA. XX Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas. Puebla, Puebla. Octubre 2015.

Introducción

Las aguas residuales de los hospitales contienen una variedad de sustancias tóxicas o persistentes como son las farmacéuticas, radionúclidos, solventes y desinfectantes en un amplio intervalo de concentraciones debido a las excreciones de pacientes y a las actividades de laboratorio de diagnóstico e investigación.

La mayoría de estos componentes pertenecen a los llamados contaminantes emergentes; contaminantes no regulados que pueden ser candidatos a futuras regulaciones dependiendo de las investigaciones o su efecto potencial a la salud y monitoreo de su ocurrencia. Su principal característica es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos ya que sus altas velocidades de transformación y remoción pueden ser compensadas por su introducción continua dentro del ambiente, a bajas concentraciones por largos periodos de tiempo. La tabla 1.1 presenta las clases de estos contaminantes [1].

Tabla 1.1 Principales clases de compuestos usados en hospitales.

| Clases | Ejemplos |
|------------------------------------|---|
| Antibióticos | Cefazolin, Ciprofloxacina, Trimetoprim, Penicilina |
| Analgésicos y antiinflamatorios | Codeína, Diclofenaco, Diprofona, Ibuprofeno, Naproxeno, Paracetamol |
| Citostáticos | Ifosfamida, 5-Fluorouracil |
| Anestésicos | Propofol |
| Desinfectantes | Triclosan, Glutaraldehido |
| Metales pesados | Platino, Mercurio |
| Medios de contraste yodados | Iopromida, Iopamidol |
| Agentes de contraste con gadolinio | DOTA, DTPA, EOB-DTPA |

De acuerdo a la ley general del equilibrio ecológico y protección al ambiente (LGEEPA), un material peligroso se define como: elementos, sustancias, compuestos, residuos o mezclas de ellos que, independientemente de su estado físico, representen un riesgo para el ambiente, la salud o los recursos naturales, por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológicas-infecciosas. Define además a los residuos peligrosos como: cualquier material generado en los procesos de extracción, beneficio, transformación, producción, consumo, utilización, control o tratamiento cuya calidad no permita usarlo nuevamente en el proceso que lo generó.

Por otra parte, la ley general para la prevención y gestión integral de los residuos (LGPGIR), define a los residuos peligrosos como aquellos que posean alguna de las características de corrosividad, reactividad, explosividad, toxicidad, inflamabilidad, o que contengan agentes infecciosos que les confieran peligrosidad, así como envases, recipiente, embalajes y suelos que hayan sido contaminados cuando se transfieran a otro sitio de conformidad con lo que se establece en esta ley.

El gadolinio es un elemento perteneciente al grupo de las tierras raras usado en imagenología por resonancia magnética (MRI)¹ en forma de compuesto de coordinación (complejo, quelato) con ligandos orgánicos, el cual es excretado en un 90% en el hospital durante la estadía del paciente. [1]

La norma oficial mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos, entre los cuales no figura el gadolinio ni sus compuestos de coordinación.

Sin embargo, de acuerdo a los listados de residuos peligrosos tabulados en la NOM-052-SEMARNAT-2005, los agentes de contraste basados en gadolinio o simplemente el gadolinio, no se tienen considerados y esto se debe a que hoy en día el tratamiento de imagenología por resonancia magnética no es tan accesible

¹ Siglas en inglés (Magnetic resonance imagenology) para imagenología por resonancia magnética.

en México como en países de primer mundo, en los cuales hay un excesivo uso de este método de diagnóstico [2]. Además, en México no se monitorea la concentración de gadolinio en matrices ambientales.

Hipótesis

El adsorbente carbonáceo producido a partir de un residuo agroindustrial es capaz de adsorber y soportar TiO_2 , apto para fotodegradar al complejo de gadolinio “DOTA” usando radiación solar artificial, aún con la competición de componentes presentes en la orina.

Objetivos

Objetivo General

Producir, modificar y caracterizar un adsorbente carbonáceo y un composite TiO_2 /carbón a partir de dos residuos agroindustriales para adsorber eficientemente y descomponer respectivamente, al agente de contraste basado en gadolinio DOTA tanto en disolución acuosa como en una matriz de orina sintética.

Objetivos específicos

- Preparar y caracterizar distintos adsorbentes carbonáceos.
- Lograr la adsorción de DOTA tanto en disolución acuosa como en una matriz de orina sintética.
- Evaluar la capacidad de saturación del carbón activado seleccionado con DOTA y así determinar el diseño de un tanque agitado.
- Evaluar la descomposición fotocatalítica de DOTA empleando un composite TiO_2 /carbón sometido a radiación solar artificial.

Capítulo 1

Antecedentes

En una campaña de monitoreo de 75 efluentes de plantas de tratamiento de aguas de desecho de Europa en el año 2000 se determinó una concentración promedio de gadolinio antropogénico de 116 ng/L. Así, la concentración de gadolinio fue de 2000 veces más alta que la concentración de gadolinio natural. Los resultados en el área de Ruhr, al Oeste de Alemania, mostraron que los agentes de contraste basados en gadolinio (GBCA)² fueron encontrados también en el agua potable.

Los GBCA y han sido detectados en ríos de Europa, Japón, USA y Australia, no son removidos por tratamientos de aguas residuales municipales y así, entran a aguas superficiales y aguas subterráneas con las descargas provenientes de plantas de tratamiento.

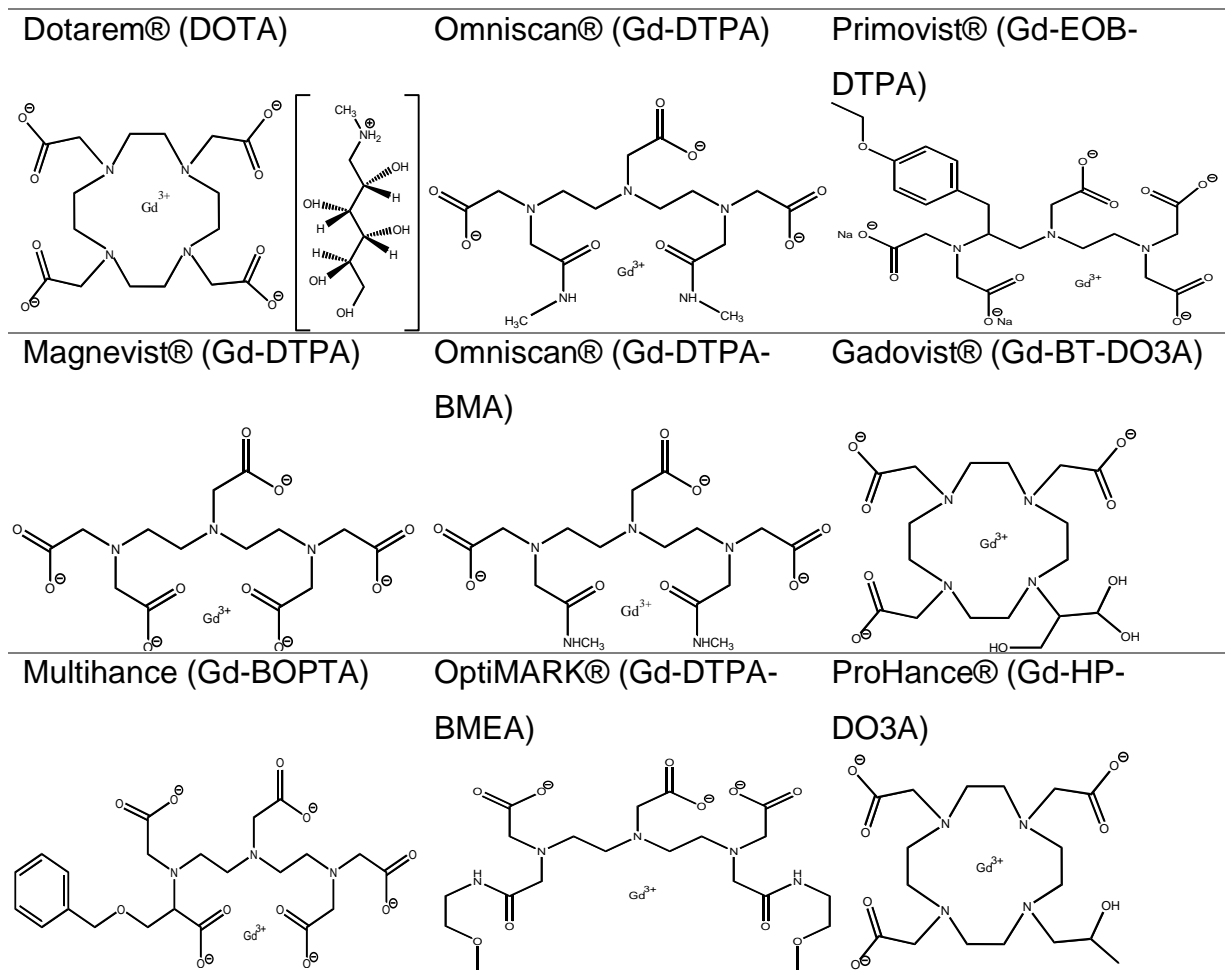
Entre los GBCA hay compuestos comerciales disponibles macrocíclicos y lineales, que son usados en diagnósticos clínicos en Alemania y México: Primovist (Gd-EOB-DTPA), Omniscan (Gd-DTPA) y Dotarem (Gd-DOTA), de los cuales más de 37 millones de dosis han sido administrados a través del mundo desde 1989. El último es un GBCA macrocíclico e iónico usado en MRI y es usado en 72% de las instituciones que realizan MRI en Europa [3]. La tabla 1.2 presenta los GBCA comerciales existentes a la fecha.

1.1 Imagenología por resonancia magnética y agentes de contraste basados en gadolinio.

La resonancia magnética nuclear (RMN) iniciada principalmente por Bloch y Purcell, fue desarrollada como imagenología por resonancia magnética (MRI) por Lauterbur y Mansfield a partir de la década de los setentas para aplicaciones médicas. Desde entonces, la MRI ha emergido como un método indispensable en diagnósticos clínicos.

² Siglas en inglés (gadolinium based contrast agents) para agentes de contraste basados en gadolinio.

Tabla 1.2 Complejos de gadolinio usados en MRI. [3, 4]



La MRI permite la generación de imágenes seccionales no invasivas y la visualización de estructuras internas detalladas de órganos y tejidos. La diferenciación definitiva de sanos y enfermos a menudo requiere la aplicación de agentes de contraste que están constituidos por iones metálicos paramagnéticos con electrones impares y por tanto un momento magnético. Los primeros GBCA en el mercado y más frecuentemente usados en MRI están basados en iones de gadolinio (III).

Debido a la alta toxicidad de iones gadolinio libre Gd (III), son acomplejados con agentes quelantes de ácido poliamino carboxílico, sin perder sus propiedades magnéticas. Desde los años 80's los complejos de gadolinio han sido empleados

como agentes de contraste para MRI y en general fueron considerados seguros y bien tolerados.

En 1988 se introdujo el gadopentato dimeglumina (Gd-DTPA) que es un complejo de gadolinio iónico con un ligando ácido poliaminocarboxílico lineal, fué el primer agente de contraste basado en gadolinio para análisis MRI.

En 1989 se introdujo el segundo agente de contraste conocido comercialmente como Dotarem® (gadoterato de meglumina) y posteriormente muchos otros [4].

No se dispone de un valor del volumen de gadolinio que se consume, sin embargo, estimaciones de Angerer y colaboradores señalaron un volumen de producción anual de 4500 toneladas de gadolinio en el año 2006, basados en la suposición de que 1.2 gramos de gadolinio son usados en diagnósticos en cada aplicación [5].

1.2 Dotarem (gadoterato de meglumina)

La Food and Drug Administration (FDA) aprobó en 2013 al Dotarem® (gadoterato de meglumina), primer medio de contraste macrocíclico e iónico basado en gadolinio de los Estados Unidos, para su utilización intravenosa en el diagnóstico por MRI en estudios de: Cerebro (endocraneal), columna vertebral y los tejidos relacionados, en pacientes adultos y pediátricos (2 años y mayores) para detectar y visualizar áreas alteradas de la barrera hematoencefálica y/o anomalías vasculares.

El Dotarem® que se comercializa en todo el mundo desde 1989 y es el único medio de contraste macrocíclico iónico basado en gadolinio. La dosis recomendada es de 0.2 mL/kg (0.1 mmol/kg) de peso corporal. La inyección de Dotarem® de 0.5 mmol/mL contiene 376.9 mg/mL de gadoterato de meglumina y está disponible en frascos y jeringas precargadas.

Este GBCA es ampliamente comercializado en más de 70 países de Europa, Asia, África, Medio Oriente y Sudamérica. A la fecha se han administrado más de 37 millones de dosis de Dotarem® y las indicaciones aprobadas para el Dotarem®

pueden variar entre países. Dotarem® es el medio de contraste líder en Europa con el 47 % de participación en el mercado en el 2012 [6].

1.3 Fibrosis sistémica nefrogénica (NSF)

La fibrosis sistémica nefrogénica (NSF) fue reconocida en 1997 en 15 pacientes dializados y fue descrita en el año 2000. Este raro y altamente incapacitante desorden se caracteriza por un amplio engrosamiento y endurecimiento de la piel asociados con coloramiento, pápulas eritematosas que se unen a las placas eritematosas en músculos con una apariencia de piel naranja [15].

La NSF es una condición fibrosante involucrada algunas veces a órganos internos y la cual ocurre solamente en pacientes con insuficiencia renal aguda o crónica. Se ha descubierto una asociación con los GBCA, especialmente en altas dosis. Por ello el sector hospitalario ha propuesto la hipótesis de que los GBCA podrían desencadenar esta enfermedad.

La historia de la administración de los GBCA fue investigada por diferentes autores. Los autores de 47 artículos aportaron vía e-mail datos suplementarios en 76 de 98 artículos, comunicando la existencia de datos de 325 pacientes expuestos a GBCA. En 298 (92%) de estos pacientes se describieron inyecciones de GBCA previas al inicio de los síntomas de NSF. La existencia de NSF en pacientes sin exposición previa de gadolinio es una de las razones por la cual la relación de los GBCA con la NFS sigue siendo sólo una asociación y no son considerados definitivamente la causa de la NFS [7].

1.4 Adsorbentes carbonáceos

Para la adsorción o retención de contaminantes se emplean generalmente carbones activados que pueden ser regenerados una vez recuperado el adsorbato. Considerando que la generación de orina contaminada con GBCA tiene lugar en pequeños volúmenes, resulta pertinente el estudio de la eliminación del contaminante empleando carbón activado.

En general las propiedades adsorbentes de los carbones activados se deben principalmente a su gran área y capacidad de interacción superficial. Las propiedades químicas de la superficie de los carbones activados dependen en gran medida de la presencia de elementos diferentes al carbono, generalmente hidrógeno y oxígeno, que se fijan en su superficie dando origen a una gran variedad de grupos funcionales.

Las dispersiones acuosas de los carbones activados con pH ácidos o básicos, esta dispersión es más ácida a mayor contenido de oxígeno. Los carbones activados ácidos con un alto contenido de grupos carboxílicos tienen propiedades de interacción con cationes. Los carbones que presentan bajo contenido de oxígeno tienen propiedades básicas y pueden experimentar interacción aniónica. Los grupos funcionales superficiales que se pueden encontrar en un carbón activado determinado, dependen de su génesis e historia; es decir, de la materia prima de la que se obtuvo el carbón, del proceso de carbonización, de la activación y de sus posibles modificaciones posteriores [8].

1.5 Activación de adsorbentes carbonáceos con ácido fosfórico

La alta capacidad de adsorción de los carbones activados está relacionada con su porosidad, que a su vez se relaciona con propiedades como el área superficial, tamaño de poro y distribución de tamaño de poro.

En términos prácticos, el tipo de porosidad está dictada por el tipo de material precursor empleado, sin embargo, el método de activación es otro parámetro que puede influenciar la distribución final de tamaño de poro.

Básicamente hay dos tipos de procesos para la preparación de un carbón activado: activación física y química.

La activación física involucra el tratamiento térmico de un precursor carbonáceo seguido por una activación del material carbonizado en presencia de algún gas levemente oxidante como dióxido de carbono o vapor.

El otro método es la activación química la cual consiste en la carbonización a una temperatura relativamente baja (por ejemplo 400-700°C) en presencia de un agente deshidratante (por ejemplo, $ZnCl_2$, KOH o H_3PO_4). Los agentes químicos pueden promover la formación de entrecruzamientos, conduciendo a la formación de una matriz rígida, menos propensa a la pérdida de volátiles y el volumen de la contracción por calentamiento a altas temperaturas [9].

1.6 Desarrollo de la porosidad en carbones por activación con ácido fosfórico

La activación química con ácido fosfórico de materiales celulósicos y lignocelulósicos y algunos tipos de carbón puede conducir a carbones activados con alta porosidad y consecuentemente, con propiedades de adsorción esperadas en carbones activados competitivos.

Los análisis de porosidad de los carbones activados resultantes mostraron que durante la etapa de impregnación el ácido fosfórico introducido en el material juega un doble papel: (a) produce la hidrólisis de los materiales lignocelulósicos y la subsecuente extracción parcial de algunos componentes, debilita la partícula y se hincha. (b) El ácido ocupa un volumen que inhibe la contracción de la partícula durante el tratamiento térmico, dejando una cierta porosidad cuando este es extraído por lavado después de la carbonización. Ambos efectos causan el incremento del volumen de microporos y mesoporos conforme aumentan los gramos de fósforo retenido por gramo de precursor (sobre base seca) [10].

1.7 Óxidos superficiales en carbones, generación de superficies oxidadas

Entre los complejos superficiales formados sobre carbón, los estudiados más intensamente son aquellos con oxígeno. El tratamiento con oxidantes gaseosos como oxígeno (o aire), ozono, plasma de oxígeno o NO_x puede generar superficies oxidadas. Las capas superficiales son atacadas por radicales libres, oxígeno atómico y compuestos que fácilmente producen oxígeno atómico por descomposición como el ozono. Para la oxidación con oxígeno o aire se aplican usualmente temperaturas de reacción de 250° - 400°C. Así se producen en pocas

horas cantidades significativas de óxido superficial. Otro método usado para oxidar la superficie de carbón es el tratamiento con soluciones acuosas oxidantes, por ejemplo: peróxido de hidrógeno, peroxodisulfato de amonio o hipoclorito de sodio.

El ácido nítrico es usado frecuentemente porque su efecto oxidante puede ser fácilmente controlado por la concentración, temperatura de reacción y tiempo de reacción. Una desventaja del ácido nítrico es que la estructura porosa del carbón cambia considerablemente. Los microporos se hacen más amplios y el volumen de microporos se reduce. También queda nitrógeno ligado a la superficie [11].

1.8 Factores que controlan el proceso de adsorción, cargas superficiales

Entre las características del adsorbente están: textura porosa, química superficial, polaridad, pK_a (para electrolitos) y naturaleza de los sustituyentes. En un sistema de adsorción sólido-líquido, el segundo componente es una disolución cuyos parámetros químicos importantes en la interacción con el adsorbente son el pH y la fuerza iónica.

La química superficial de los carbones activados depende esencialmente de su contenido heteroatómico, mayormente con un contenido de complejos oxigenados superficiales que determinan la carga de la superficie, su hidrofobicidad y la densidad electrónica de las capas gráficas o amorfas del carbón.

Cuando un sólido es inmerso en una disolución acuosa, desarrolla una carga superficial que se deriva de la disociación de los grupos superficiales o de la adsorción de iones de la disolución.

La carga superficial dependerá del pH de la disolución y las características superficiales del carbón. Una carga negativa resulta de la disociación de complejos de oxígeno superficial de carácter ácido, como un carboxilo y grupos fenólicos. Por lo tanto, estos sitios ácidos superficiales son de tipo Brønsted.

El origen de la carga superficial positiva es más incierto porque, un carbón sin funcionalidades de nitrógeno puede originarse por complejos oxigenados superficiales de carácter básico, como pironas y cromenos o la existencia de

regiones ricas en electrones dentro de las capas del grafeno que aceptan protones de la disolución acuosa actuando como centros de bases de Lewis [11].

1.9 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más empleado en procesos de oxidación fotocatalítica. Se presenta en la naturaleza bajo tres formas cristalinas: anatasa, brookita y rutilo.

Las formas de rutilo y anatasa son las únicas que tienen importancia comercial y se distinguen fácilmente por su patrón de difracción mediante difracción de rayos X. Estas dos formas tetragonales presentan también propiedades anisótropas. Sus propiedades físicas varían de acuerdo a la dirección relativa de los ejes de los cristales. En la mayoría de las aplicaciones, la distinción entre ejes carece de importancia si el TiO_2 se presenta en forma de partículas policristalinas con los ejes orientados de manera aleatoria [12].

En 1972, Fujishima y Honda descubrieron la actividad fotocatalítica que tenía el dióxido de titanio en soluciones acuosas. Este hallazgo marcó el comienzo de una nueva era en la fotocatálisis heterogénea y propició intensos esfuerzos por parte de los grupos de investigación por estudiar sus propiedades y encontrar métodos para mejorar su actividad en la fotodegradación de contaminantes [12].

Un electrón y un hueco son generados en el TiO_2 . Si la recombinación es demasiado rápida (<0.1 ns), el tiempo no es suficiente para que ocurra una reacción química. En el TiO_2 esto sucede en un tiempo relativamente largo que permite a los electrones y huecos viajar a través de la superficie del cristal. Aunque algunos iones metálicos son efectivos como sumideros de electrones, es preferible el empleo de oxígeno o aire para el tratamiento de las aguas residuales ya que de esta manera no se introducen más elementos (posiblemente contaminantes) en el sistema. Debido a que la velocidad de recombinación de los pares electrón/hueco es más alta en el rutilo que en la anatasa, ésta es un mejor agente fotocatalítico que el rutilo [13].

1.10 Fotocatalizadores compuestos TiO₂/carbón

Además del carbón activado, nanotubos y nanofibras de carbono, grafeno, fullereno, espumas de carbono y negro de carbono han sido utilizados en la síntesis de fotocatalizadores híbridos semiconductor-carbono debido a la variedad de propiedades físico-químicas, texturales y estructurales. El carbón activado es el más estudiado hasta la fecha debido a su elevada superficie específica. Es preciso hacer especial énfasis en que las propiedades texturales y la composición química del precursor utilizado en la preparación de los materiales compuestos carbón-TiO₂, son aspectos clave en las propiedades finales del catalizador resultante [14].

Estos materiales se denominan en la literatura como catalizador impregnado/soportado o dopado, híbrido o materiales compuestos denominados “composites”. Independientemente de sus diferencias las combinaciones de TiO₂/carbón son de interés porque: (a) los materiales son recuperados más fácilmente después de ser usados en una gran variedad de aplicaciones [15] y (b) entre el carbón y el TiO₂ se presentan efectos sinérgicos [16].

La presencia de carbono en materiales composite de TiO₂ promueve la adsorción y la creación de sitios activos catalíticos, mejorando así la fotoactividad y selectividad. El carbono puede introducirse en los materiales que contienen TiO₂ por medio del dopaje y con ello se estrecha la banda prohibida [17].

La mayoría de las preparaciones de materiales compuestos TiO₂/carbón reportadas han involucrado varios pasos [18, 19, 20, 21, 22]. El carbón y las partículas de dióxido de titanio son formados por separado y cada material se prepara en etapas. Muchos autores prefieren usar anatasa comercial [19, 22].

La formación en un solo paso de un precursor de TiO₂ de carbono implica una reacción de policondensación en presencia de un compuesto orgánico. Esta reacción procede con agitación a temperatura ambiente bajo casi todas las condiciones de sol-gel. Los organo-soles u organo-geles prolongan la reacción y los tiempos de gelificación a horas o días. En investigaciones que antecedieron a esta tesis se utilizó un método económico y rápido de sol-gel asistida por

ultrasonido para la formación eficiente de los precursores de TiO_2 . La aplicación de ultrasonido genera cavidades que mejoran la difusión y aporta energía térmica para acelerar la cinética de reacción de policondensación y reducir la aglomeración para producir nanopartículas [23]. Además, en la preparación de los composites TiO_2 /carbón, el grupo de investigación ha utilizado residuos agroindustriales como fuente del componente carbonáceo. En el caso de esta tesis se utilizó semilla de guayaba generada como residuo en la producción de jugo.

Justificación

La materia prima para la elaboración del adsorbente carbonáceo y el material composite fue la semilla de aguacate y guayaba, respectivamente debido a que año con año se produce una gran cantidad de estos residuos agroindustriales en México. En el año 2009 la superficie cosechada de aguacate en México representó el 28% del total, con lo que México ocupó el primer lugar en la producción a nivel mundial [24].

Una vez que los GBCA son desechados por el organismo a través de la orina, estos son conducidos hacia el drenaje donde pueden sufrir una quelación o se realiza una transmetalación. En ambos casos se libera el ión gadolinio, el cual es altamente tóxico.

Existen ciertos tratamientos y post- tratamientos que han demostrado ser una buena opción para para la eliminación de contaminantes provenientes de desechos de hospitales. Para su aplicación se debe tomar en cuenta: la eficiencia de eliminación, así como la factibilidad, consumo de energía y costo del proceso. Entre los métodos aceptables se encuentran: el tratamiento con rayos UV, la ozonización y el uso de adsorbentes como el carbón activado. El carbón activado ha demostrado tener un equilibrio entre bajo costo y eficiencia a comparación de los otros dos tratamientos [25].

Los GBCA fueron encontrados en el agua potable lo cual indica que las plantas de tratamiento de agua residual no remueven dicho contaminante. En el año 2010 las concentraciones de gadolinio en el agua de grifo proveniente de la ciudad de Berlín Alemania, variaron entre 10.9 y 17.6 ng/L. Del año 2009 al 2012 los niveles de gadolinio incrementaron de 1.5 a 11.5 veces en el agua potable [3].

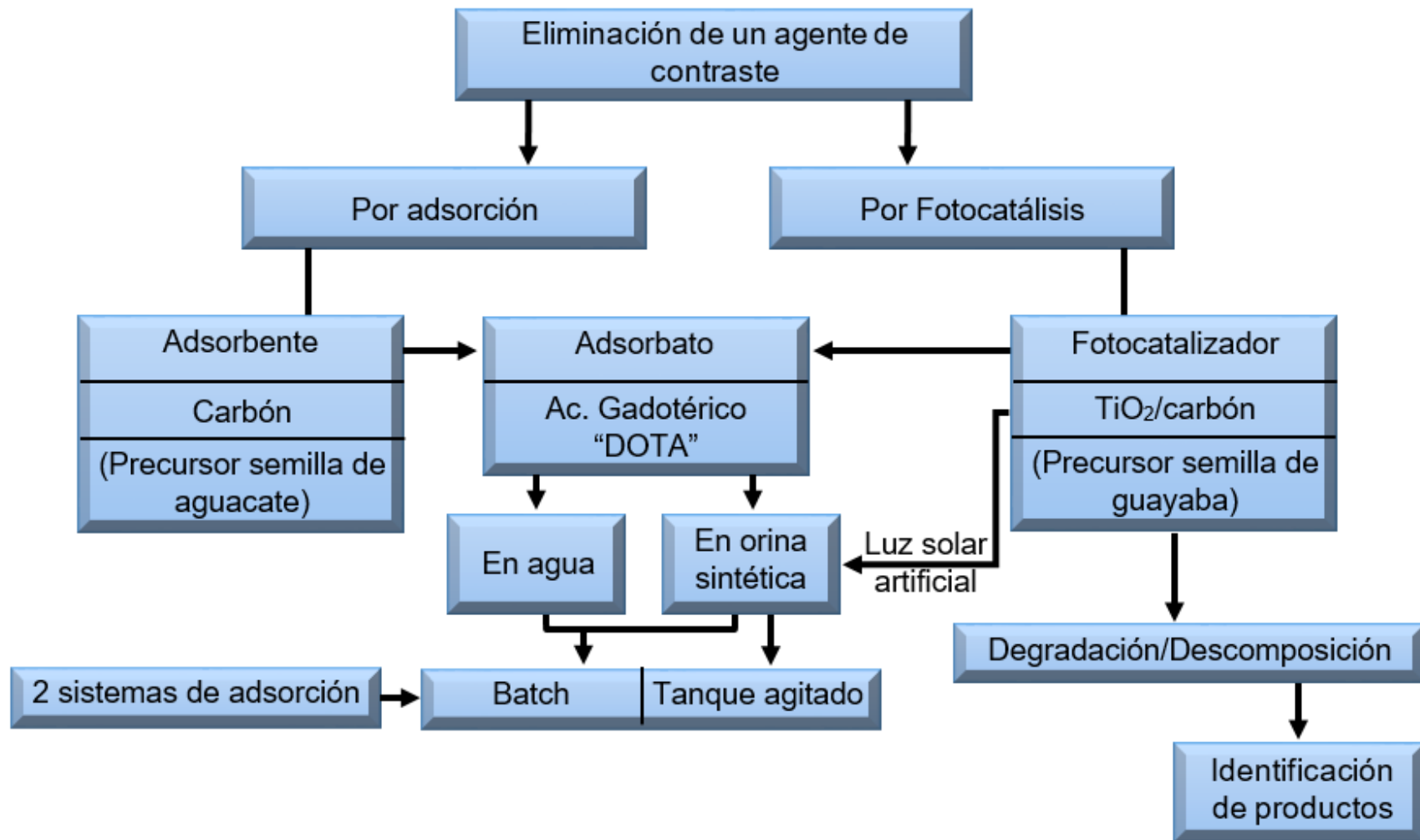
Existe incidencia de fibrosis sistémica nefrogénica en pacientes con insuficiencia renal después de haber sido expuestos a los GBCA, los cuales son administrados vía intravenosa y excretados sin alteración por filtración glomerular. La eliminación plasmática, en tiempo de vida media, es cerca de 1.5 horas en voluntarios

humanos saludables, pero aumenta drásticamente en pacientes con insuficiencia renal y puede entonces exceder las 30 horas [26].

Otro método para la eliminación de los GBCA es su destrucción mediante fotocatálisis utilizando fotocatalizadores o materiales composite de TiO_2 /carbón que pueden ser expuestos a radiación solar artificial para liberar al ión gadolinio que al mismo tiempo puede ser retenido por el carbón.

El esquema general de la investigación de esta tesis se presenta en el siguiente diagrama.

Diagrama general de la tesis



Capítulo 2

Adsorción del agente de contraste basado en gadolinio “DOTA”.

2.1 Investigaciones previas.

Se pueden encontrar relativamente pocas investigaciones relacionadas con la adsorción de agentes de contraste basados en gadolinio (GBCA) sobre carbón activado. Qadeer y colaboradores, estudiaron la adsorción de gadolinio iónico sobre carbón activado proveniente de soluciones acuosas electrolíticas como una función del tiempo de agitación, pH, concentración de adsorbato y temperatura [27]. Para comprobar la selectividad de la adsorción de gadolinio, se investigó bajo condiciones óptimas, la influencia de diferentes cationes, aniones y otros iones metálicos sobre la adsorción de gadolinio. Se concluyó que más del 97% del gadolinio adsorbido sobre carbón activado podía ser recuperado con una disolución de ácido nítrico 3M. La adsorción se incrementó con el aumento del tiempo de agitación hasta un valor constante y el porcentaje de adsorción disminuyó conforme aumentaba la concentración de gadolinio. Se encontró el pH ideal para llevar a cabo la adsorción, el cual fue de 4. A valores superiores a 4 se formó un dímero, el cual redujo la movilidad del ión gadolinio debido a la coagulación, disminuyendo la adsorción. Finalmente, se mostró que el complejo de acetato de gadolinio se adsorbió más fuertemente sobre carbón activado que los mismos iones de gadolinio. La disminución en la adsorción de gadolinio en presencia de iones I^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , EDTA y tiosulfato fue explicada por los bajos valores del coeficiente de distribución (K_D) [27].

En el año 2010 en el sureste de Queensland, Australia, se instaló una planta avanzada de tratamiento de agua residual para la remoción de los GBCA, en donde los principales procesos fueron: clarificación, microfiltración, radiación ultravioleta y ósmosis inversa. Se obtuvieron elevados porcentajes de remoción del gadolinio antropogénico llevando a cabo mediciones mediante plasma acoplado inductivamente a un espectrómetro de masas (ICP/MS) [28].

Igualmente, en el año 2010, se investigó la remoción de 2 agentes de contraste basados en gadolinio: gadopentato dimeglumina y gadodiamida, así como gadolinio libre, utilizando como adsorbente sílica funcionalizada con 1-hidroxy-2-pyridinona (1, 2-HOPO-SAMMS). Esta investigación fue realizada en distintos medios: plasma humano, sangre humana y sangre de rata; dando como resultado elevadas capacidades de adsorción para el gadolinio libre y bajas para los complejos de gadolinio [29].

La adsorción de distintos GBCA fue estudiada por Cyris en su tesis doctoral sobre diferentes carbones comerciales, en un sistema batch y columna de lecho fijo. Se utilizaron dos carbones activados en polvo: NoritSA UF® y Chemiviron Pul Sorb RD 90®, con una superficie específica de 1200 y 1100 m² g⁻¹ respectivamente. Además se utilizaron 2 carbones activados granulares: Norit 830 EN y Jacobi AquaSorb 5000, ambos una superficie específica de 1150 m² g⁻¹. También se trabajó con 2 adsorbentes sintéticos producidos a partir de un polímero esférico: Saratech 1 y Saratech 2, con una superficie específica de 1920 y 1486 m² g⁻¹ respectivamente [5]. Para el experimento en un sistema batch se utilizaron 3 GBCA: Gd-DTPA, Gadovist® y Omniscan®, con concentraciones iniciales de entre 0.001 mg L⁻¹ y 0.01 mg L⁻¹. Alícuotas de 10 mL y fueron analizadas mediante ICP-MS. En el experimento con columna de lecho fijo se estudió solamente Gadovist®, con una concentración inicial de 1 ng L⁻¹. La columna de 7 cm de longitud y diámetro de 5 cm trabajó con un flujo de 20 L h⁻¹, una velocidad de filtración de 10 m h⁻¹. Las muestras de alimentación y tratadas fueron tomadas durante un periodo de 6 semanas (una muestra por día). Para evaluar la adsorción de los GBCA primero se determinaron las isothermas de adsorción. El agua de grifo usada en los experimentos incluyó el efecto de la adsorción competitiva, lo cual es importante para cualquier matriz de agua a ser tratada. Los datos de las isothermas revelaron que la adsorción de los GBCA es ineficiente empleando dosificaciones de hasta 10 a 50 mg L⁻¹ de carbón activado. Las constantes de Freundlich variaron entre 0.013 y 2.83 ($\mu\text{mol kg}^{-1})(L \mu\text{mol}^{-1})^{\frac{1}{n}}$ para Gadovist® [5].

Con el objetivo de optimizar las condiciones de producción de carbón activado destinado a la adsorción de complejos de gadolinio, se estudió la adsorción de tres GBCA sobre tres diferentes tipos de carbón preparados *ex-profeso* y también se optimizaron las condiciones de desorción de los complejos de gadolinio previamente adsorbidos [30]. Se concluyó que el carbón preparado a partir de residuos de aguacate resultó ser el mejor adsorbente de los complejos de gadolinio y que una magnitud de la superficie específica menor a los mil $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ es suficiente para la completa remoción de GBCA, si se presenta una relación 1:1 entre la meso y microporosidad. Además, se demostró que los componentes de la orina sintética compiten con los complejos de gadolinio evitando que estos se adsorban y que, en condiciones de desorción optimizadas, los complejos de gadolinio pudieron ser recuperados [30].

En una investigación para la eliminación de 56 micro-contaminantes provenientes de aguas de desecho de hospitales, se instaló una planta piloto que consistía de un clarificador primario, un bio-reactor de membranas y tres tecnologías de post-tratamientos: carbón activado pulverizado (PAC), ozono y luz ultravioleta con y sin TiO_2 . Los tratamientos resultaron ser bastante efectivos para la mayoría de los micro-contaminantes (tabla 2.1); principalmente con el uso de carbón activado y ozonización. Sin embargo, para la eliminación de los GBCA, no se obtuvo una eliminación significativa por ninguna de las tecnologías. De este resultado se concluye que los complejos de gadolinio son estables a la oxidación y no son adsorbidos por el carbón activado utilizado en el trabajo [25].

De lo anterior podemos inferir que el carbón activado producido y modificado en esta tesis es capaz de adsorber altas concentraciones de DOTA tanto en disolución acuosa como en orina sintética.

La nomenclatura de cada una de las muestras de carbón preparadas, así como un resumen de sus tratamientos, se presenta en el anexo A4.

Tabla 2.1 Porcentaje de eliminación de algunos micro-contaminantes encontrados en los efluentes de hospitales mediante tres post-tratamientos: O₃, PAC y UV [25].

| Tratamiento | PAC (mg L ⁻¹) | | O ₃ (g _{ozono} g ⁻¹ DOC) | | UV (J m ⁻²) | |
|--|---------------------------|-----|---|------|-------------------------|------|
| | 8 | 43 | 0.64 | 1.08 | 800 | 7200 |
| Antibióticos | | | | | | |
| Ciprofloxacino 15.7 ± 0.8 µg L ⁻¹ | 100 | <99 | 100 | 100 | 15 | 57 |
| Claritromicina 1.29 ± 0.84 µg L ⁻¹ | 100 | 100 | 100 | 100 | 6 | 14 |
| Antihipertensivos | | | | | | |
| Atenolol 0.023 ± 0.02 µg L ⁻¹ | 28 | <88 | <23 | <23 | 5 | 9 |
| Furosemida 2.46 ± 0.75 µg L ⁻¹ | 98 | <97 | <98 | <98 | 10 | 35 |
| Antiepilépticos | | | | | | |
| Carbamazepina 0.235 ± 0.12 µg L ⁻¹ | 98 | 100 | <99 | <99 | 1 | 1 |
| Levetiracetam 0.551 ± 0.34 µg L ⁻¹ | 64 | 70 | 43 | 54 | 10 | 0 |
| GBCA 13.4 µg L ⁻¹ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

2.2 Parte experimental.

2.2.1 Tratamientos.

2.2.1.1 Activación química.

El material precursor (hueso de aguacate) se puso en contacto con ácido fosfórico al 10 y 25% (dos activaciones diferentes) en una relación masa/volumen de 0.05 g mL⁻¹. La disolución ácida preparada se vertió en un recipiente de vidrio que contuvo al material precursor y se mantuvo en agitación (barra magnética) durante 1 hora a temperatura ambiente. La tabla 2.2 presenta las masas y los volúmenes respectivamente de precursor y activante empleados en la preparación de dos lotes de carbón. Al finalizar el tiempo de agitación, el material pre-activado fue separado. La disolución fue desechada y el material sólido estuvo listo para carbonizarse.

Tabla 2.2 Masas de residuos y volúmenes de activación usados en la preparación de dos lotes de carbón.

| Lote 1 | Peso del residuo (g) | Volumen de disolución ácida (mL) |
|---------------|-----------------------------|---|
| MGA-10P | 10.0027 | 200 (10 % H ₃ PO ₄) |
| MGA-25P | 10.0071 | 200 (25 % H ₃ PO ₄) |
| Lote 2 | | |
| MGA-10P | 40.9082 | 818.2 (10 % H ₃ PO ₄) |
| MGA-25P | 52.0204 | 1040.4 (25 % H ₃ PO ₄) |
| MGA-25P | 52.1240 | 1042.5 (25 % H ₃ PO ₄) |

2.2.1.2 Hidratación.

Para la hidratación del material, se preparó un higrostató usando una disolución de H₂SO₄ con 90 % de agua y 10 % de ácido sulfúrico, que genera una presión constante de vapor de 17.24 mm Hg.

El higrostató consistió de un desecador pequeño en donde se introdujo el material precursor (10.0061 g) y un recipiente con 50 mL de una disolución 90:10 de agua y H₂SO₄. El desecador fue sellado y se mantuvo durante 15 días y después el material fue introducido en el horno para su inmediata carbonización.

2.2.1.3 Oxidación.

Para oxidar el carbón preparado por activación con H₃PO₄, se usó una disolución de ácido nítrico. Se utilizó una relación masa-volumen de 0.05 g mL⁻¹ de la disolución de HNO₃ y el carbón activado. La tabla 2.3 muestra las masas de cada uno de los carbones activados, así como los volúmenes de ácido nítrico utilizados.

Tabla 2.3 Masas del carbón activado con H₃PO₄ y volúmenes del oxidante HNO₃ 2N.

| Lote 1 | Peso de la muestra (g) | Volumen del oxidante (mL) |
|---------------|-------------------------------|----------------------------------|
| MGA-10P-N | 1.00088 | 20.0176 |
| MGA-25P-N | 0.30932 | 6.1864 |
| Lote 2 | | |
| MGA-10P-N | 4.45 | 89 |
| MGA-25P-N | 11.0323 | 220.646 |

2.2.1.4 Carbonización y tratamiento térmico.

Se utilizaron dos diferentes programas de calentamiento. El primer programa de calentamiento fue utilizado para carbonizar los siguientes residuos de aguacate: sin pretratamiento (MGA), con hidratación en un higrostató (MGA-W), con activación química con 10 % H₃PO₄ (MGA-10P) y 25 % H₃PO₄ (MGA-25P). La rampa 1 se describe a continuación:

1. 25 °C - 70 °C, 6 minutos (8 °C/min)
2. 70 °C - 70 °C, 60 minutos
3. 70 °C – 900 °C, 166 minutos (5 °C/min)
4. 900 °C – 900 °C, 240 minutos

Después de la carbonización, las muestras fueron lavadas con un volumen de agua desionizada. Posteriormente se separó el sólido y se introdujo en la estufa para su secado a una temperatura de 100 °C. El segundo programa de calentamiento se utilizó para dar tratamiento térmico a 300 °C a los carbones activados tratados con una disolución de ácido nítrico 2N (MGA-10P-N y MGA-25P-N). El programa 2 se describe a continuación:

1. 25 °C - 70 °C, 6 minutos (8 °C/min)
2. 70 °C - 70 °C, 60 minutos
3. 70 °C – 300 °C, 166 minutos (1.4 °C/min)
4. 300 °C – 300 °C, 240 minutos

2.2.2 Caracterización de los adsorbentes carbonáceos producidos.

2.2.2.1 Isotherma de adsorción de nitrógeno.

Se utilizó un instrumento Autosorb-1 para la medición de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Se utilizó una celda de 6 mm de diámetro y las muestras tamizadas (1.7 mm), fueron previamente desgasificadas a 300 °C durante 10 – 56 h como se muestra en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Condiciones de tratamiento de las muestras, previo a la medición de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

| Lote 1 | Peso (g) | Tiempo de desgasificación (h) |
|---------------|-----------------|--------------------------------------|
| MGA | 0.0953 | 44 |
| MGA-W | 0.0937 | 21 |
| MGA-10P | 0.0863 | 21 |
| MGA-25P | 0.1 | 21 |
| MGA-10P-N | 0.0736 | 23 |
| MGA-25P-N | 0.0072 | 10 |
| Lote 2 | | |
| MGA-10P | 0.081 | 56 |
| MGA-25P | 0.0906 | 33 |
| MGA-10P-N | 0.1149 | 19.5 |
| MGA-25P-N | 0.0985 | 47 |

2.2.2.2 Análisis por espectroscopía EDS.

La composición y morfología superficial de las muestras de carbón producido, se estudió en un laboratorio externo (CUVyTT) utilizando un instrumento EDS INCA-act Energy 350 de Oxford instruments, acoplado a un microscopio SEM JEOL JSM 6610 LV. Cada una de las muestras fue puesta sobre un portaobjetos y sombreada con oro.

2.2.2.3 Punto de carga cero.

El instrumento de medición de pH Metrohm 809 Titrande fue calibrado con disoluciones búfer de pH 2, 4, 7, 10 y 13. Se vertieron 10 mL del electrolito comercial de NaCl en matraces de 50 mL con rosca. Posteriormente se ajustó el pH de las disoluciones a un valor específico utilizando NaOH 0.01 M y/o HCl 0.01 M, para abarcar toda la escala de pH. Finalmente, las muestras del adsorbente carbonáceo ($0.05 \text{ g} \pm 0.0003$) se introdujeron a cada uno de los recipientes

Tabla 2.5 Valores de pH inicial establecidos para la determinación de punto de carga cero.

| MGA | MGA-W | MGA-10P | MGA-25P | MGA10P-N | MGA-25P-N |
|------------|--------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|
| 2 | 2 | 2 | 4 | 1.1 | 1.1 |
| 4,1 | 4.1 | 3.9 | 6 | 1.9 | 2 |
| 6,1 | 6.2 | 6.1 | 8.2 | 3.9 | 4 |
| 8 | 8.4 | 7.9 | 10.2 | 6.1 | 6.1 |
| 10 | 10 | 10.1 | | 8.1 | 8 |
| 12 | 11,9 | 12 | | | |

con la disolución. Después de 24 horas con agitación continua, se registró el pH final.

2.2.2.4 Espectroscopía infrarroja.

El espectro infrarrojo de cada una de las muestras de carbón, así como del material precursor, se obtuvo mediante el uso de pastillas de KBr ya que es una sal de alta pureza que no absorbe radiación infrarroja por tanto las únicas bandas espectrales provienen del analito. El KBr utilizado en el análisis se mantuvo completamente seco dentro de una estufa hasta el momento de usarlo. Una cantidad de carbón se trituro y mezcló con el KBr en un mortero en las proporciones dadas en la tabla 2.6. Cuando el color de la mezcla fue homogéneo se introdujo en un molde de pastilla metálico y se sometió a una presión de 8 Ton² durante 3 minutos en una prensa hidráulica Carver. La pastilla fue analizada en tres puntos (superior, inferior y en el medio) y se tomó el resultado de la posición media de la pastilla.

Tabla 2.6 Dilución de muestras de carbón para el espectro infrarrojo.

| Muestra | Peso (g) | |
|-----------|-----------|-------|
| | Muestra | KBr |
| MGA | 0.000065 | 0.11 |
| MGA-W | 0.000017 | 0.11 |
| MGA-10P | 0.00015 | 0.1 |
| MGA-25P | 0.00015 | 0.1 |
| MGA-10P-N | 0.0000325 | 0.125 |
| MGA-25P-N | 0.0000375 | 0.125 |

2.2.2.5 Grupos funcionales ácidos.

Para la determinación de los grupos funcionales ácidos de los adsorbentes carbonáceos se usó un titulador automático Metrohm 809 Titrand con un programa para dicha determinación que se muestra en el apéndice A5.

La calibración del equipo se realizó con soluciones búfer de pH 2, 4, 7 y 10. A continuación se midió el blanco con 50 mL de una disolución de NaCl 0.1 M y 1 mL de HCl 0.1 M dentro de un vaso de precipitado provisto con una tapa con 3 perforaciones y un agitador magnético. En las aberturas de la tapa se introdujeron: el electrodo y la línea que dosificó el NaOH 0.01 M para el ajuste del pH.

Para el análisis, la muestra fue triturada y tamizada recuperando el material retenido entre la malla 100 y 60. Posteriormente se lavó exhaustivamente para retirar todos los finos generados en el proceso de molienda, así como cualquier químico remanente y finalmente se secó. Después del pretratamiento, se pesó el material y se introdujo en un vaso de precipitados junto con 50 mL de la disolución de NaCl 0.1 M, 1 mL de HCl 0.1 M y un agitador magnético. El vaso fue tapado, se introdujo el electrodo, así como la línea de NaOH 0.01 M.

Utilizando el archivo del software Origin "H+ Exchange Calculation.opj", se calculó el volumen de NaOH consumido por la muestra. Posteriormente se calculó la

cantidad de protones intercambiados por gramo de carbón (Q) para cada punto de equilibrio de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q \left(\frac{mmol}{g} \right) = \frac{-V(ml) * C_{NaOH}(M)}{m_{Carbón}(g)}$$

donde V es el volumen de NaOH consumido por el carbón para cada punto de la gráfica, C es la concentración molar del NaOH (calculada con base en lo obtenido en la titulación del blanco) y m es la masa del carbón utilizada para la titulación.

Con los datos de pH y Q se calcula la distribución de grupos funcionales ácidos utilizando la hoja de cálculo "pkacalc.xls". Las instrucciones se muestran en el Anexo A6.

2.2.3 Adsorción de urea en disolución acuosa.

Se obtuvo el espectro UV (fig. 2.1 a) de una disolución de urea (10 mg L⁻¹) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis. Se observó una banda a una longitud de onda de 225 nm, la cual fue seleccionada para los análisis cromatográficos por HPLC con detector de arreglo de diodos.

Se determinó la curva de calibración (fig. 2.1 b) de urea preparando disoluciones con concentraciones de 25, 20, 15, 10, 8, 6, 4, 3 y 2 mg mL⁻¹ en disolución acuosa, las cuales fueron analizadas mediante HPLC con un detector de arreglo de diodos utilizando el método UMARIO descrito en el anexo A3.1.

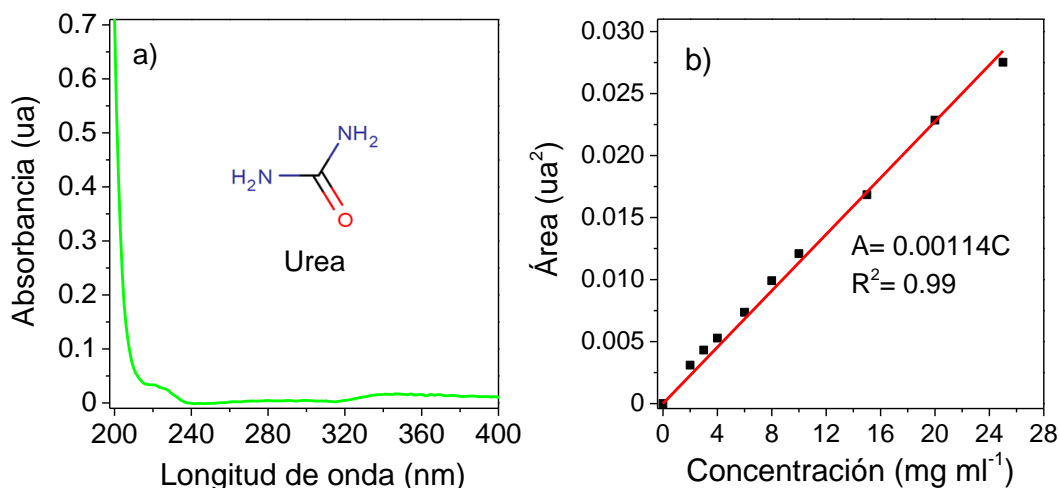


Fig. 2.1 a) Espectro UV de una disolución de urea (10 mg L^{-1}) y b) curva de calibración de disoluciones de urea.

Para la adsorción de DOTA y de los principales componentes de la orina: urea, creatinina, cloruro y sodio, se tomaron $100 \pm 4 \text{ mg}$ del carbón previamente secado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, el cual se introdujo en celdas de poliestireno transparente.

Para el estudio cinético de la adsorción de urea, se usaron 8 mL una disolución con una concentración de 10 mg mL^{-1} que es una concentración media de la curva de calibración. El sistema se tapó, se mantuvo en agitación por un minuto y finalmente se dejó reposar. Se tomaron alícuotas de $500 \text{ }\mu\text{L}$ y fueron analizadas mediante HPLC para determinar la concentración de equilibrio de urea.

Para la medición de la isoterma de adsorción en disolución acuosa se prepararon las distintas disoluciones de urea con concentraciones de 25, 20, 15, 10, 8, 6 y 4 mg mL^{-1} . A las celdas se agregaron 3 mL de las disoluciones de urea de diferente concentración para mantener una relación masa-volumen de 0.0333 g mL^{-1} . Se agitaron durante un minuto y después de 12 horas de contacto se separó la disolución del adsorbente, se colocó en viales y se analizó por HPLC para determinar la concentración de equilibrio de urea.

2.2.4 Adsorción de creatinina en disolución acuosa.

Los análisis de las concentraciones de equilibrio de adsorción de creatinina se llevaron a cabo por medio cromatografía HPLC con detector de arreglo de diodos. Se determinó previamente el espectro ultravioleta de una disolución de creatinina con una concentración de 10 mg L^{-1} (fig. 2.2). Se observó la banda de máxima absorbancia a una longitud de onda de 236 nm, la cual fue seleccionada para los análisis cromatográficos.

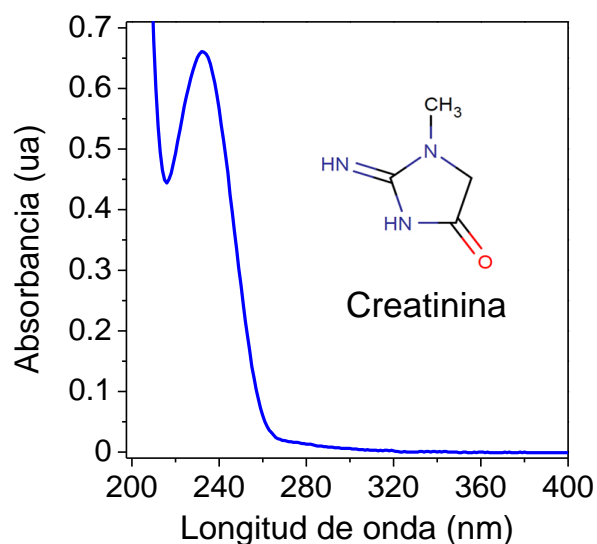


Fig. 2.2 Espectro UV de una disolución de creatinina (10 mg L^{-1}).

Para el estudio cinético de la adsorción de creatinina en disolución acuosa se preparó una disolución con una concentración de 1 mg mL^{-1} , concentración promedio en la orina humana. A las celdas se vertieron a la celda 3 mL de la disolución de creatinina. Se tapó, se mantuvo en agitación por un minuto y finalmente se dejó reposar. Después de 12 horas de contacto, se analizaron el blanco y la disolución en equilibrio por cuadruplicado por HPLC con el método CMARIO (Anexo A3.2).

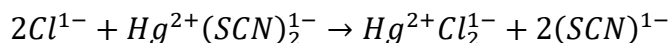
2.2.5 Adsorción de cloruro en disolución acuosa.

Las concentraciones de equilibrio de adsorción de cloruro en disolución acuosa fueron determinadas mediante espectroscopía ultravioleta por el método de tiocianato mercúrico que comprendió los siguientes pasos:

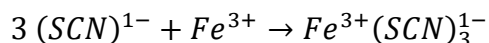
Se seleccionó el método número 70 en el espectrofotómetro UV-Vis DR500 marca HACH.

1. La muestra y agua desionizada se introdujeron en dos celdas de cuarzo con capacidad de 10 mL, se agregó a cada una 1 mL de tiocianato mercúrico y se agitó.
2. Después se adicionaron 0.5 mL de ion férrico y se agitó. Se leyó la absorbancia.

La reacción involucrada fue la siguiente:



Formación del complejo y coloración naranja rojizo:



La absorbancia se midió por triplicado usando celdas de poliacrilato. La coloración y la banda a 460 nm (fig. 2.3 a) corresponden a la formación del $Fe(SCN)_3$, cuya estequiometría está en relación 1:2 con respecto al cloruro y fue considerada en los cálculos.

Se utilizó una disolución inyectable de NaCl con 154 meq de cloruro para preparar disoluciones de cloruro de 10 a 25 mg L⁻¹ usando las siguientes ecuaciones:

$$meq = \frac{C\left(\frac{mg}{L}\right)}{P.A.\left(\frac{g}{mol}\right)} * v \qquad C\left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{meq * P.A.\left(\frac{g}{mol}\right)}{v}$$

donde C es la concentración, P.A. es el peso atómico y v es la valencia. Las disoluciones fueron analizadas y sirvieron para construir la curva de calibración (fig. 2.3 b).

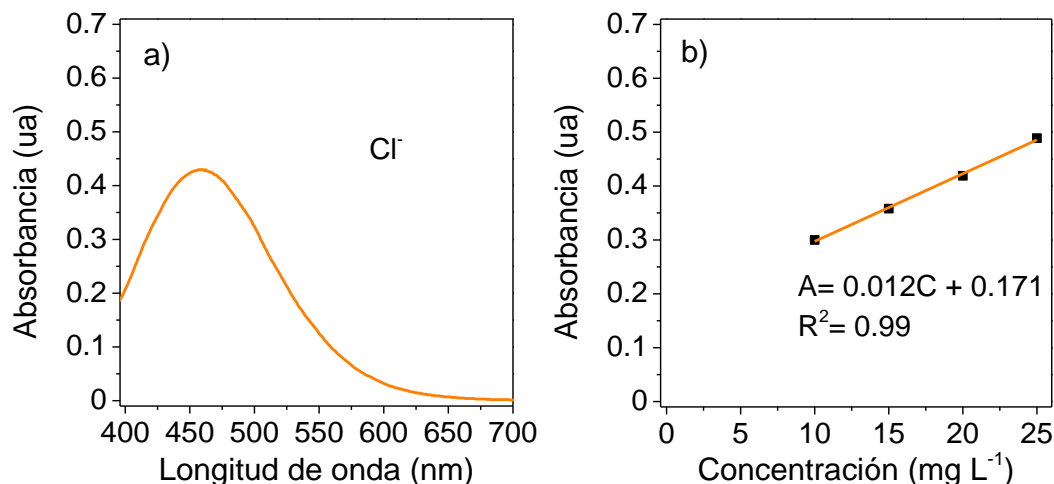


Fig. 2.3 a) Espectro UV-Vis de una disolución de cloruro (20 mg L^{-1}) y b) curva de calibración de disoluciones de cloruro.

Por las características de la curva de calibración de la figura 2.3 b y para tener resultados confiables de la adsorción de cloruro, las muestras del experimento de adsorción, fueron también analizadas por cromatografía iónica en un laboratorio externo con un cromatógrafo Dionex DX 500 bajo las siguientes condiciones:

- Columna analítica IonPac AS11 y una columna de seguridad AG11.
- Flujo de 2 mL min^{-1} .
- Régimen gradiente:
 - $0.5 \text{ mM KOH} - 2.5 \text{ min.}$
 - $0.5 - 5.0 \text{ mM KOH} - 3.5 \text{ min.}$
 - $5.0 - 38.3 \text{ mM KOH} - 12 \text{ min.}$
 - $0.5 \text{ mM KOH} - 7 \text{ min.}$

Para la construcción de la Isoterma de adsorción de cloruro en disolución acuosa se prepararon disoluciones con las concentraciones mostradas en la tabla 2.7 y de ellas se colocaron 3 mL en las celdas con adsorbente. Debido a que las concentraciones iniciales fueron elevadas para el método de análisis espectrofotométrico, cada una de las muestras fue diluida usando factores apropiados como se muestra en la tabla número 2.7.

Tabla 2.7 Relación de muestras para la determinación de la isoterma de adsorción de cloruro en disolución acuosa.

| Muestra | Concentración de disolución (mg L⁻¹) | Dilución (mg L⁻¹) |
|----------------|--|-------------------------------------|
| ICLAQ1 | 5000 | 5000→20 |
| ICLAQ2 | 4000 | 4000→20 |
| ICLAQ3 | 2000 | 2000→20 |
| ICLAQ4 | 1000 | 1000→15 |
| ICLAQ5 | 500 | 500→10 |
| ICLAQ6 | 250 | 250→10 |

2.2.6 Adsorción de sodio en disolución acuosa.

Se utilizó la técnica de flamometría. El primer paso fue ajustar el equipo a cero tomando como blanco el agua desionizada con la que se prepararon las disoluciones de sodio. Este procedimiento se repitió hasta obtener un valor constante tanto del blanco como de la muestra.

Se prepararon las distintas disoluciones de sodio con concentraciones de 1929, 1200, 800, 600 y 400 mg L⁻¹. Después fueron diluidas a 12, 8, 6, 4 y 2 mg L⁻¹, respectivamente para ser analizadas en el equipo. La curva que muestra el intervalo lineal considerando el factor de dilución se presenta en la figura 2.4.

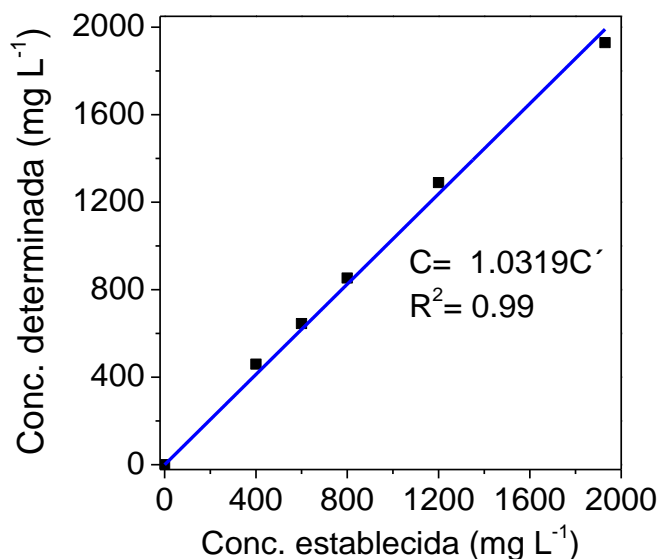


Fig. 2.4 Intervalo lineal de las concentraciones de disoluciones de sodio determinadas por flamometría.

La tabla 2.8 muestra las concentraciones utilizadas para la construcción de la isoterma de adsorción de sodio sobre el carbón y las disoluciones preparadas después del equilibrio para los análisis de flamometría.

Tabla 2.8 Muestras utilizadas para la determinación de la isoterma de adsorción de sodio en disolución acuosa.

| Celda | Concentración de disolución (mg L ⁻¹) | Dilución (mg L ⁻¹) |
|-------|---|--------------------------------|
| INAQ1 | 1929 | 1929→20 |
| INAQ2 | 1200 | 1200→20 |
| INAQ3 | 800 | 800→20 |
| INAQ4 | 600 | 600→15 |
| INAQ5 | 400 | 400→10 |

2.2.7 Adsorción de DOTA.

Se utilizó una disolución inyectable comercial del complejo de gadolinio DOTAREM® con una concentración nominal de 0.5 mmol mL⁻¹ de gadoterato de

meeglumina DOTA (del ácido gadotérico) para preparar diluciones con base en los siguientes cálculos. La tabla 2.9 muestra además, las propiedades fisicoquímicas de la molécula DOTA.

El peso molecular DOTA es de $753.8569 \text{ g mol}^{-1}$, por tanto, la concentración en la disolución inyectable es de:

$$\left(0.5 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}}\right) \left(\frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}}\right) = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\left(0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(753.8569 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 376.9 \text{ g L}^{-1}$$

La dosis recomendada que se inyecta es 0.1 mmol kg^{-1} . Por lo tanto, para una persona con un peso promedio de 70 kg la dosis es 7 mmol .

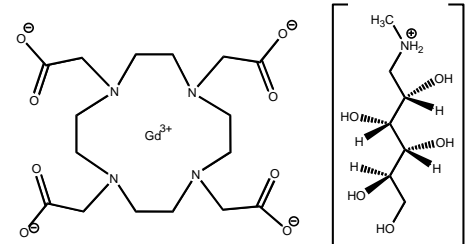
Por otro lado, el volumen promedio de orina desechada en un día es de aproximadamente 2 litros . De acuerdo a esto, la concentración máxima a detectar será de acuerdo a los siguientes cálculos:

$$\frac{7 \text{ mmol}}{2 \text{ L}} = \left(3.5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}}\right) = 0.0035 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\left(0.0035 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \left(753.8569 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}}\right) = 2638.5 \text{ mg L}^{-1}$$

Tabla 2.9 Propiedades fisicoquímicas de DOTA [5].

| Log K | pK _a | Log Pbutanol/agua | Osmolalidad (mmol kg ⁻¹ agua) | Relajabilidad a 40°C y 20 MHz (mM ⁻¹ s ⁻¹) |
|-------|------------------------------|----------------------|---|--|
| 24 | 4.4, 4.5, 9.7, 11.4 | -3.1 | 1170 | 3.5 |



Fórmula condensada: C₂₃H₄₂GdN₅O₁₃

Las disoluciones preparadas para la curva de calibración fueron con concentraciones de 2500, 2000, 1500, 1200, 800 y 400 mg L⁻¹ con un pH natural de 6.5 y se analizaron por HPLC con el método DOTA.m y ORDOTA.m descrito en el anexo A3.3 y A3.4, respectivamente. Las curvas se presentan en la figura 2.5.

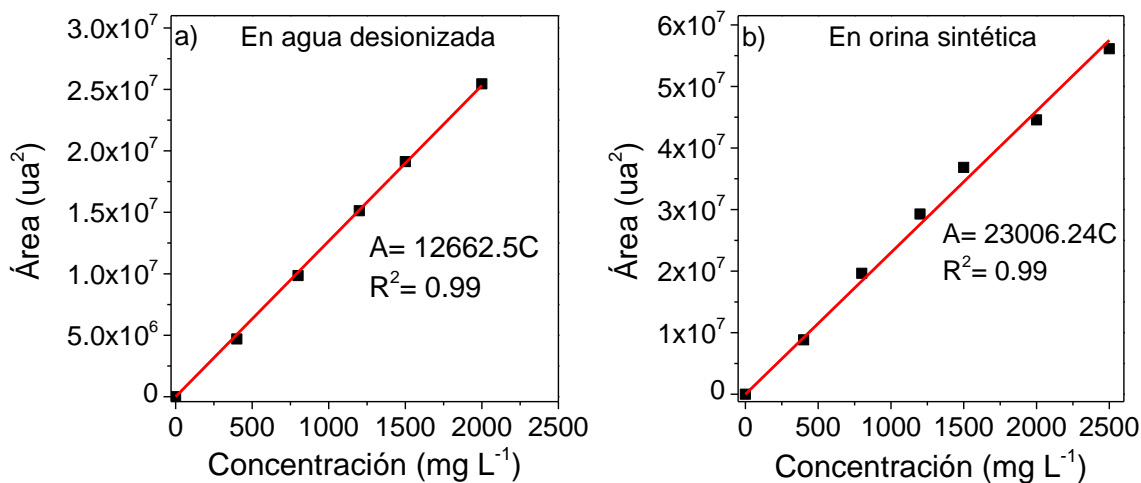


Fig. 2.5 Curva de calibración de disoluciones de DOTA analizadas mediante HPLC Q-TOF/MS.

Para el estudio cinético se preparó una disolución de DOTA con una concentración de 1500 mg L⁻¹, la cual es una concentración intermedia con respecto al intervalo en la curva de calibración y se registró un pH natural de 6.5. Se tomaron alícuotas de 50 µL a diferentes tiempos y fueron analizadas mediante HPLC. La tabla 2.10 presenta la relación de las muestras analizadas.

Para la construcción de la Isoterma de adsorción de DOTA se prepararon las diluciones con concentraciones de 2500, 2000, 1500, 1200, 800 y 400 mg L⁻¹, las cuales presentaron un pH natural de 6.5 y se usaron 3 mL en las celdas. Las disoluciones se analizaron por HPLC para determinar la concentración en equilibrio de DOTA.

Para el estudio de la adsorción en disolución acuosa a pH básico, la disolución de DOTA (2500 mg L⁻¹) se preparó a pH 9.5 y 12.1 en búfer de Britton-Robinson.

Tabla 2.10 Relación de muestras para el estudio cinético de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética.

| Muestras (0.10113 g) en disolución acuosa | Muestras (0.10112 g) en una matriz de orina sintética | Tiempo de contacto (min) |
|--|--|---------------------------------|
| CGAQ1 | CGOR1 | 1 |
| CGAQ2 | CGOR2 | 10 |
| CGAQ3 | CGOR3 | 30 |
| CGAQ4 | CGOR4 | 60 |
| CGAQ5 | CGOR5 | 120 |
| CGAQ6 | CGOR6 | 240 |
| CGAQ7 | CGOR7 | 480 |
| CGAQ8 | CGOR8 | 720 |
| CGAQ9 | CGOR9 | 1440 |
| CGAQ10 | CGOR10 | 1800 |

Para el análisis cromatográfico 1 mL de las disoluciones de equilibrio fue neutralizado a pH 7.5 con 1.0 μL de H_3PO_4 concentrado.

2.2.8 Adsorción de DOTA en disolución acuosa sobre grafito.

2.2.8.1 Isotherma de adsorción.

Las disoluciones se prepararon de acuerdo a los experimentos anteriores de DOTA, con concentraciones de 2500, 2000, 1500, 1200, 800 y 400 mg L^{-1} . Después se introdujeron aproximadamente 100 mg del material Carboxypack C y 3 mL de disolución ($\text{pH}_{\text{inicial}} = 6.5$) dentro de celdas de poliestireno transparente. Previamente el carbón fue secado a 60°C durante 12 horas. Las celdas se mantuvieron en agitación por un minuto y se dejaron reposar. Después de un tiempo de contacto de 24 horas, la disolución fue extraída y analizada en el equipo HPLC con el método DOTA.m.

2.3 Resultados y discusión.

2.3.1 Caracterización de carbones.

2.3.1.1 Rendimiento de la carbonización.

En las carbonizaciones del lote 1 se utilizó una cantidad promedio del material precursor de 10 g, de mientras que en el lote 2 se utilizaron hasta 52 g. En la tabla 2.11 se puede observar que el rendimiento entre las carbonizaciones del lote número 1 y 2 es diferente. Esto se debe probablemente a la transferencia de energía calorífica hacía todo el material ya que se utilizaron distintas cantidades en cada caso.

Tabla 2.11 Rendimientos de los adsorbentes carbonáceos producidos.

| Muestra | Rendimiento (%) | |
|-----------|-----------------|--------|
| | Lote 1 | Lote 2 |
| MGA | 16 | - |
| MGA-W | 11 | - |
| MGA-10P | 19 | 22 |
| MGA-25P | 7 | 23 |
| MGA-B-12N | 9 | - |

2.3.1.2 Distribución del tamaño de partícula.

Las muestras activadas y oxidadas fueron fraccionadas utilizando distintos tamices. Lo porcentajes de retención se muestran en la tabla 2.12.

Tabla 2.12 Fraccionamiento de los adsorbentes carbonáceos producidos.

| Muestra | Fracción (%) | | | |
|----------------|---------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|
| | Malla 18 (1 mm) | Malla 16 (1.18 mm) | Malla 12 (1.7 mm) | Malla >12 (>1.7 mm) |
| MGA-10P | 0.7 | 1.6 | 26.6 | 71.1 |
| MGA-25P | 1.8 | 2.5 | 27.8 | 67.9 |
| MGA-10P-N | 0.5 | 1.4 | 20.4 | 77.7 |
| MGA-25P-N | 0.4 | 1.1 | 19.4 | 79.1 |

Se seleccionó la fracción de la malla 12 para realizar los análisis de caracterización textural mientras que una fracción mayor, malla >12 se utilizó para los diferentes experimentos de adsorción debido a su abundancia.

2.3.1.3 Caracterización textural.

La fig. 2.6 muestra las isotermas de adsorción – desorción de N₂ del primer lote de carbones, los cuales fueron obtenidos en pequeña cantidad y fueron caracterizados sin tamizar. Estas isotermas pueden ser consideradas “híbridas” ya que a bajas presiones relativas son del tipo Ib de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [31], que corresponden a materiales microporosos, con un lazo de histéresis de tipo H4, el cual es característico de sólidos porosos en forma de rendija estrecha. En la fig. 2.7 se muestran las isotermas del segundo lote de carbones tamizados (1.7 mm) donde se usó una mayor cantidad de precursor. Se observan isotermas de tipo I, sin lazos de histéresis. De esta comparación puede decirse que en el lote 2 existen fundamentalmente microporos y que probablemente los lazos de histéresis en el lote 1 estén relacionados con espacios interglobulares entre partículas de diferente tamaño.

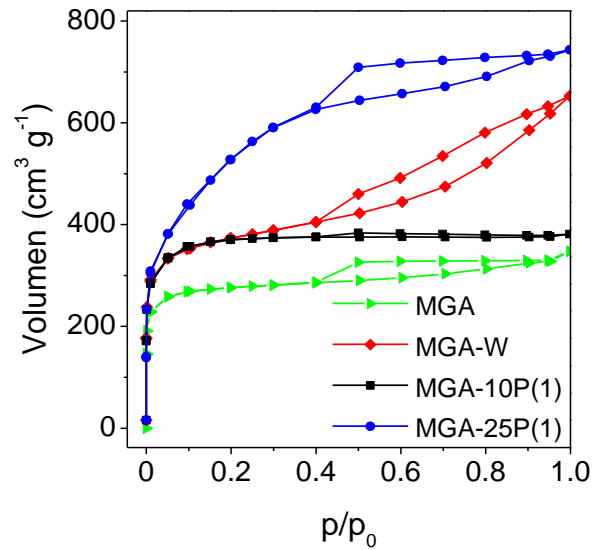


Fig. 2.6 Comparación de la Isotherma de adsorción - desorción de nitrógeno de las muestras del lote 1: material precursor sin tratamiento (MGA), hidratado (MGA-W) y activado del lote 1 (MGA-10P(1) y MGA-25P(1)).

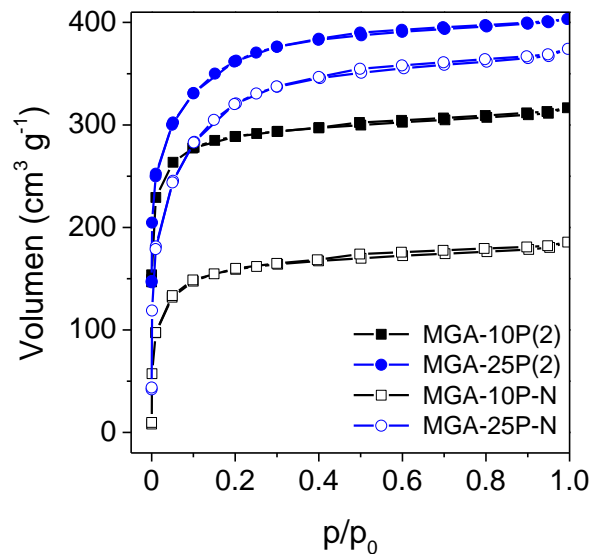


Fig. 2.7 Comparación de la Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras del lote 2, material precursor activado del lote 2 (MGA-10P(2) y MGA-25P(2)) y oxidado (MGA-10P-N y MGA-25P-N).

La superficie específica se determinó mediante la ecuación de BET [31], seleccionando el intervalo de presión relativa correspondiente. La distribución del

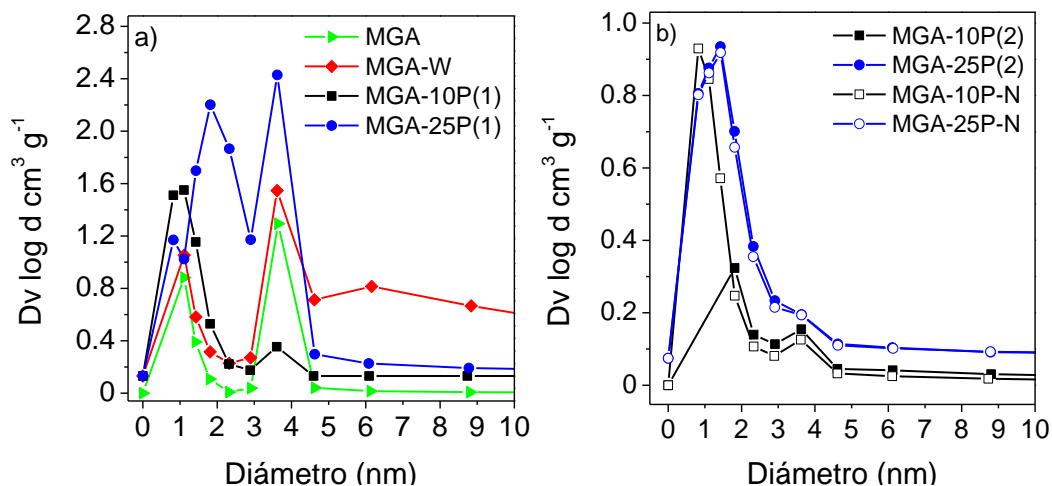


Fig. 2.8 Comparación de la distribución del tamaño de poro, a) muestras del lote 1, material precursor sin tratamiento (MGA), hidratado (MGA-W) y activado (MGA-10P(1) y MGA-25P(1)) y b) muestras del lote 2, materiales activados (MGA-10P(2) y MGA-25P(2)) y oxidados (MGA-10P-N y MGA-25P-N).

tamaño de poros (fig. 2.8) se determinó por la ecuación de Barret-Joyner y Halenda (BJH).

De acuerdo con los resultados de la fig. 2.8 a, las distribuciones de tamaño de poro son bimodales. Los poros más pequeños se encuentran entre 0 y 3 nm mientras que los más grandes, entre 3 y 4.7 nm. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [32], las muestras presentan micro y mesoporos. La muestra MGA-W, contiene poros más grandes. Por otro lado, en la fig. 2.8 b, se tiene prácticamente una distribución unimodal amplia, donde los poros se encuentran entre 0 y 4.7 nm. Al comparar ambos lotes, la ausencia de mesoporos en el lote 2 (fig. 2.8 b, pico entre 3 y 4.7 nm) puede atribuirse a espacios interglobulares creados por la heterogeneidad del tamaño de partícula (muestra no tamizada), siempre y cuando el volumen de microporo sea semejante. Para los pares MGA-10P(1) vs. MGA-10P(2) y MGA-25P(1) vs. MGA-25P(2), los volúmenes son 0.3773 vs 0.3342 y 0.5830 vs 0.4643 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Dado que entre pares existe una doble diferencia: (a) volumen de material preparado y (b) heterogeneidad del tamaño de partícula, no

Tabla 2.13 Parámetros texturales de dos lotes de carbones producidos.

| Muestra | Área (m ² g ⁻¹) | Volumen total de poro (cm ³ g ⁻¹) | \bar{D}_p (nm) | Área de microporos (m ² g ⁻¹) | Área de mesoporos (m ² g ⁻¹) |
|---------------|---|--|------------------|--|---|
| Lote 1 | | | | | |
| MGA | 844 | 0.5393 | 2.5 | 654 | 190 |
| MGA-W | 1053 | 0.9214 | 3.5 | 612 | 441 |
| MGA-10P(1) | 1009 | 0.5288 | 2.1 | 711 | 298 |
| MGA-25P(1) | 1692 | 1.052 | 2.5 | 1637 | 55 |
| Lote 2 | | | | | |
| MGA-10P(2) | 881 | 0.4911 | 2.2 | 630 | 251 |
| MGA-25P(2) | 1150 | 0.6253 | 2.2 | 503 | 647 |
| MGA-10P-N | 719 | 0.3961 | 2.2 | 517 | 202 |
| MGA-25P-N | 1128 | 0.6171 | 2.2 | 525 | 603 |

puede explicarse el resultado contundentemente. Finalmente, en la tabla 2.13 se muestra un resumen de los parámetros texturales obtenidos.

2.3.1.4 Caracterización por punto de carga cero.

La fig. 2.9 a, muestra que el carbón obtenido sin ningún tratamiento (MGA), presenta el punto de carga cero más alto y posteriormente este valor decrece en las muestras activadas y oxidadas (MGA-10P, MGA-25P, MGA-10P-N y MGA-25P-N) hasta valores de punto de carga cero de 2. Esto indica que, en disoluciones con pH por encima de este valor, se presentará una carga negativa sobre la superficie del carbón. El descenso del punto de carga cero en las muestras activadas y oxidadas se debe principalmente a la presencia de grupos ácidos en el carbón aportados por el ácido fosfórico usado en la activación y el ácido nítrico para la oxidación. La distribución y tipo de grupos funcionales ácidos se presenta en la fig. 2.9 b.

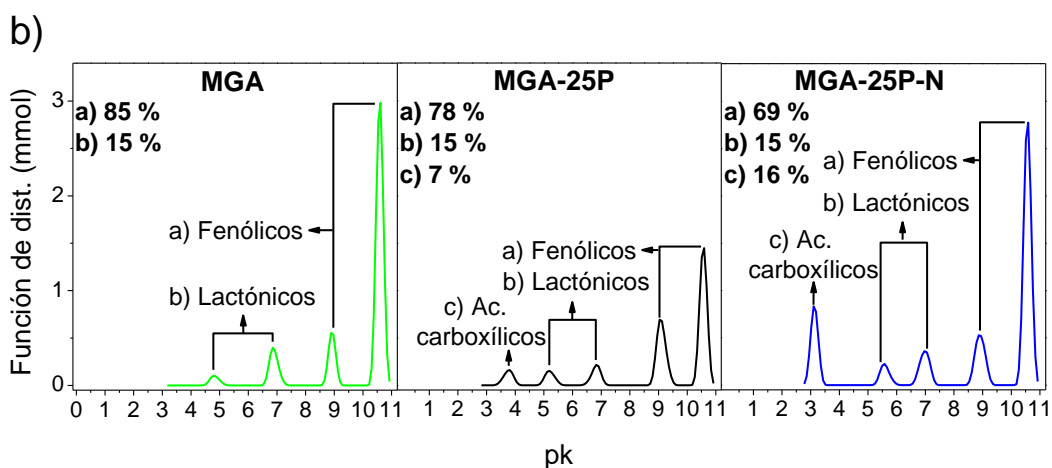
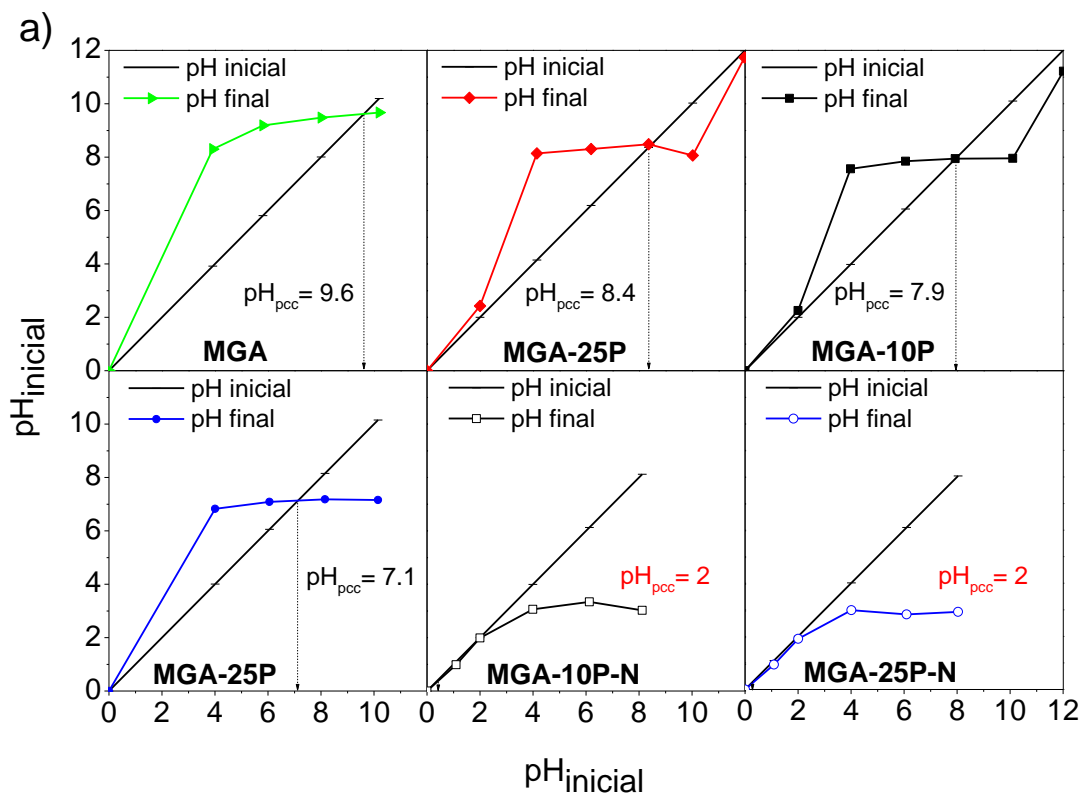


Fig. 2.9 (a) Curvas de titulación evaluadas para la determinación del punto de carga cero entre los carbonos producidos y (b) distribución de los grupos funcionales ácidos.

2.3.1.5 Caracterización espectroscópica.

En la fig. 2.10 se presentan los espectros de absorción en la región infrarroja de la radiación electromagnética del material precursor y de todas las muestras

producidas. Se observa en primer lugar una banda ancha en el intervalo de 3670 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} donde la vibración O-H no se encuentra separada de la vibración N-H. Esto se observa en la forma de la banda, que presenta un pequeño hombro aproximadamente entre 3300 cm^{-1} a 3320 cm^{-1} . Las bandas a 2850 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de C-H de estructuras alifáticas, las cuales son intensas en la muestra de carbón sin pretratamiento y débiles tanto en la muestra hidratada, así como en las activadas y oxidadas. Las bandas a 1630 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} pueden ser asignadas a amidas primarias (traslapada con vibraciones N-H) o a la vibración de estiramiento del C=C en componentes aromáticos polinucleares. Las bandas a 1550 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones de flexión tipo tijera de aminas primarias NH_2 , lo cual confirma la existencia de amina primaria que presenta una banda 3400 cm^{-1} y 3500 cm^{-1} . Las bandas en el intervalo 1350 cm^{-1} - 1470 cm^{-1} pertenecen a las vibraciones de flexión del CH_2 y CH_3 , como una confirmación de las correspondientes bandas entre 2850 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} en la zona de vibraciones de estiramiento. La banda que se encuentra en 1260 cm^{-1} se puede atribuir a óxidos de fósforo contenido inicialmente en el material precursor, así como al que surge por la descomposición térmica del ácido fosfórico. Otra banda que aparece en todas las muestras de carbón, es la que se encuentra entre 900 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} . Esta se asigna a las vibraciones de estiramiento del C-O. Además, denota grupos hidroxilos primarios, secundarios y terciarios. Finalmente, las bandas entre 600 cm^{-1} y 900 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión de N-H, amina secundaria (movimiento del NH_2 y N-H, desplazamientos sobre puentes de hidrógeno).

2.3.1.6 Caracterización por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva.

En la fig. 2.11 se presenta el espectro EDS de la muestra de carbón sin tratamiento (MGA). Se observa la presencia de los elementos: carbón, magnesio, oxígeno y calcio.

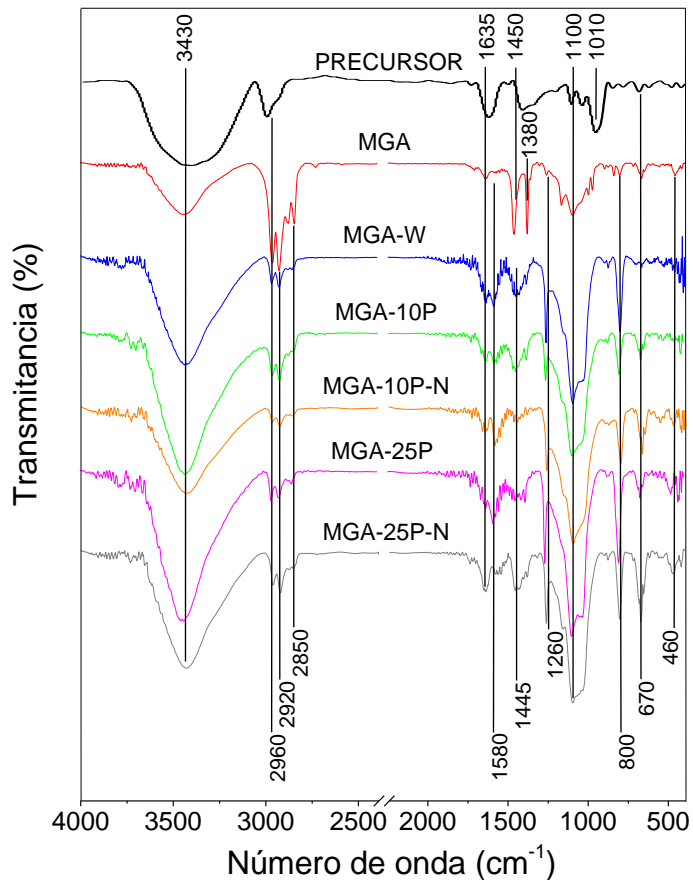


Fig. 2.10 Espectro de transmitancia en la región infrarroja del material precursor y de los carbones producidos.

En el inserto (a) y (b) se presenta la micrografía SEM y la comparación en porcentajes de carbón y oxígeno respectivamente. El calcio detectado por EDS proviene del precursor, como en todo material de origen vegetal.

El mismo análisis se aplicó a la muestra MGA-25P-N (fig. 2.12), activada con una disolución de 25 % de ácido fosfórico. En congruencia, fósforo está presente en el espectro EDS (fig. 2.12), en un porcentaje del 2.6 % (fig. 2.12 b). El inserto en la fig. 2.12 a y b muestra la zona del análisis semi-cuantitativo por EDS.

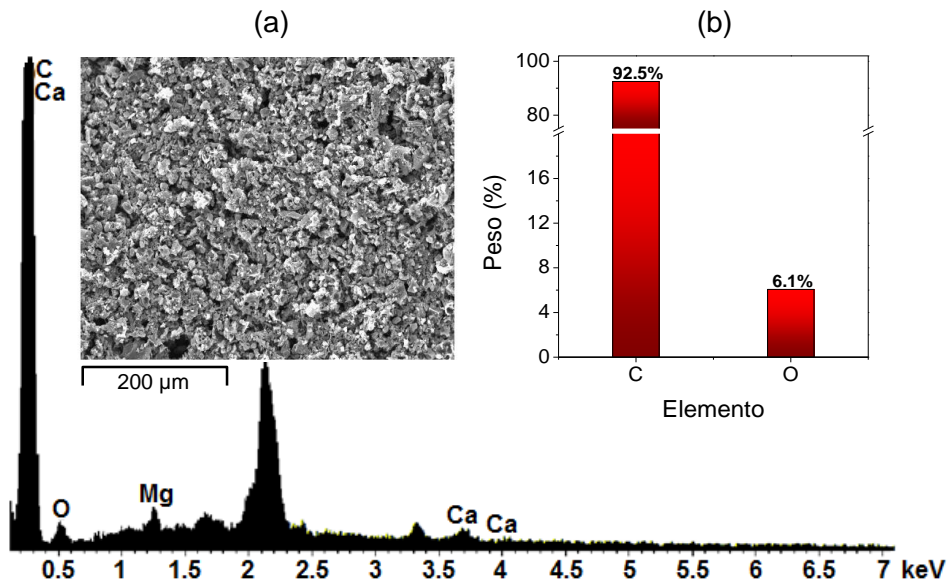


Fig. 2.11 Espectro EDS de la muestra MGA. (a) Imagen SEM de la superficie del carbón y (b) contenido relativo de los elementos carbono y oxígeno presentes en el carbón.

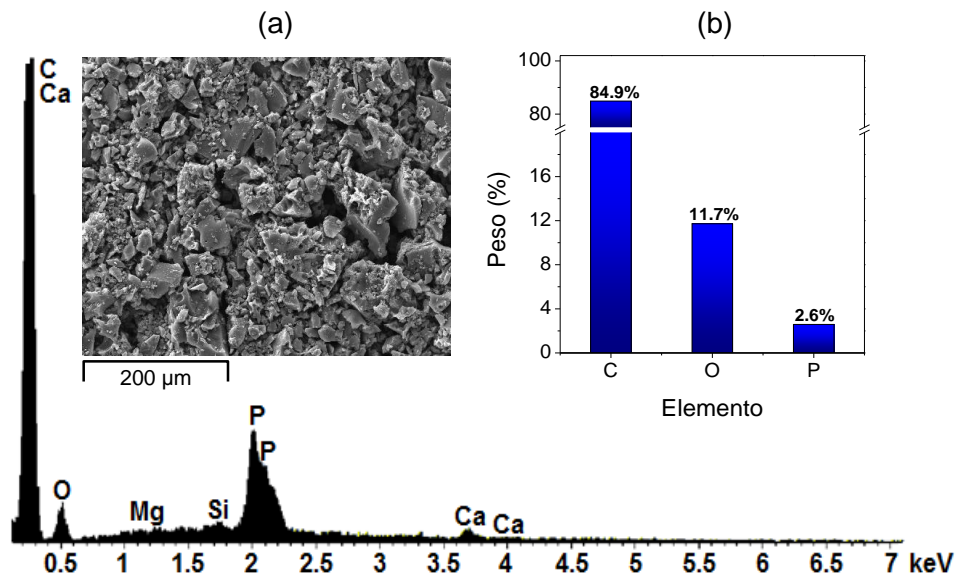


Fig. 2.12 Espectro EDS de la muestra MGA-25P-N. (a) Imagen SEM de la superficie del carbón y (b) contenido de fósforo relativo a los elementos carbono y oxígeno presentes en el carbón.

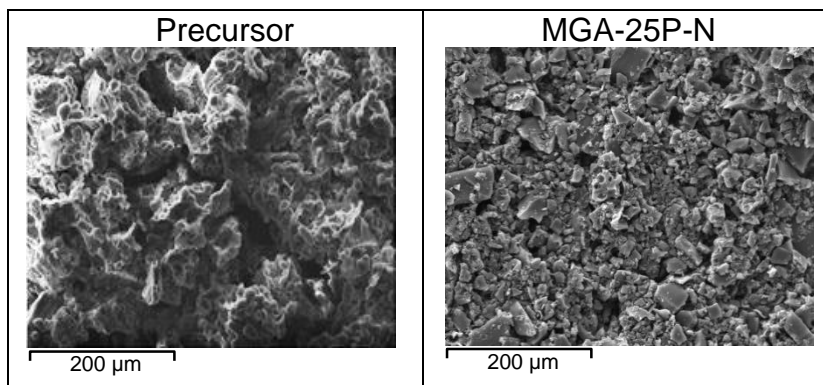


Fig. 2.13 Comparación de micrografías SEM del material precursor (residuo de aguacate) sin carbonizar y del adsorbente carbonáceo MGA-25P-N.

La fig. 2.13 presenta una comparación de micrografías SEM entre el material precursor y la muestra MGA-25P-N, en la cual se observa el ordenamiento u homogeneidad superficial del material debido a la alta temperatura de carbonización.

La muestra MG-25P-N fue seleccionada como adsorbente para los experimentos de adsorción, ya que cumple con las características de relación micro-mesoporosidad (50:50 %, tabla 2.13) obtenido en el estudio de optimización [30] y un punto de carga cero altamente ácido. En investigaciones previas, se evaluaron diferentes materiales adsorbentes, tanto comerciales como producidos en el laboratorio donde se desarrolló la tesis. Para la adsorción de distintos GBCA se encontraron las características óptimas del adsorbente carbonáceo para la adsorción de DOTA [30]. La elevada superficie específica ($1128 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) desarrollada en el adsorbente carbonáceo, se debe a la aparición de microporos, los cuales podrán adsorber componentes pequeños presentes en la orina como son los distintos iones. Los mesoporos existentes en la misma proporción, serán capaces de adsorber el complejo de gadolinio DOTA. El punto de carga cero con un valor de 2 del adsorbente carbonáceo, será el responsable de una carga superficial negativa pues este valor es menor al pH de la orina sintética con valor de 6.5.

2.3.2 Adsorción de los cuatro principales componentes presentes en la orina: urea, creatinina, cloruro y sodio.

La orina humana es una mezcla multicomponente como demuestra la tabla 2.14. Para fines de esta tesis se utilizó una orina comercial, cuyos principales componentes se reportan en la tabla 2.15 según especificaciones del productor.

Tabla 2.14 Principales componentes presentes en la orina humana [33].

| Principales Componentes | Fórmula | M (g mol ⁻¹) | Concentración (mgL ⁻¹) | |
|-------------------------|--|-----------------------------|------------------------------------|--------|
| | | | Mínima | Máxima |
| Orgánicos | | | | |
| Urea | H ₂ NCONH ₂ | 60.1 | 9300 | 23300 |
| Creatinina | C ₄ H ₇ N ₃ O | 113.1 | 670 | 2150 |
| Ác. hipúrico | C ₆ H ₅ CO•NHCH ₂ •CO ₂ H | 179.2 | 50 | 1670 |
| Ác. cítrico | HOC(CH ₂ CO ₂ H) ₂ CO ₂ H | 192.1 | 90 | 930 |
| Ác. glucorónico | C ₆ H ₁₀ O ₇ | 194.1 | 70 | 880 |
| Ác. úrico | C ₅ H ₄ O ₃ N ₄ | 168.1 | 40 | 670 |
| Tirosina | HO•C ₆ H ₄ •C ₂ H ₃ (NH ₂)•CO ₂ H | 181.2 | 70 | 560 |
| Iónicos | | | | |
| Cloruro | Cl ⁻ | 35.5 | 1870 | 8400 |
| Sodio | Na ⁺ | 23 | 1170 | 4390 |
| Potasio | K ⁺ | 39.1 | 750 | 2610 |
| Calcio | Ca ⁺² | 40.1 | 30 | 390 |

Tabla 2.15 Concentración de urea, creatinina, cloruro y sodio en orina sintética Synthetic Urine® [34].

| Componente | Concentración (mg L ⁻¹) |
|------------|-------------------------------------|
| Urea | 25000 |
| Creatinina | 2000 |
| Cloruro | 5490 |
| Sodio | 3510 |

2.3.2.1 Isotherma de urea y creatinina en disolución acuosa.

Se estudió la cinética de adsorción de urea utilizando una concentración de 10 mg mL^{-1} . Después de 12 horas de contacto con el adsorbente carbonáceo la concentración de urea evaluada por cromatografía no cambió (fig. 2.14 a). Este resultado puede deberse a que la molécula de urea es neutra a pH de 6, por tanto, las fuerzas electrostáticas no intervienen en el proceso de adsorción además de una baja afinidad del adsorbente por compuestos polares como la urea. La fig. 2.14 b, muestra la nula adsorción a 3 distintas concentraciones de urea en un tiempo total de contacto de 12 horas. La señal a $t_R < 2.4 \text{ min}$ corresponde a la matriz. La urea tiene un tiempo de retención entre 2.5 y 2.6 min, en la figura se observa que no hay variación significativa antes (línea punteada) y después (línea continua) del contacto con el adsorbente. Así por ejemplo, para una concentración de 25 mg mL^{-1} , el área inicial fue de 24 unidades arbitrarias al cuadrado (ua^2) y después del contacto 23 ua^2 .

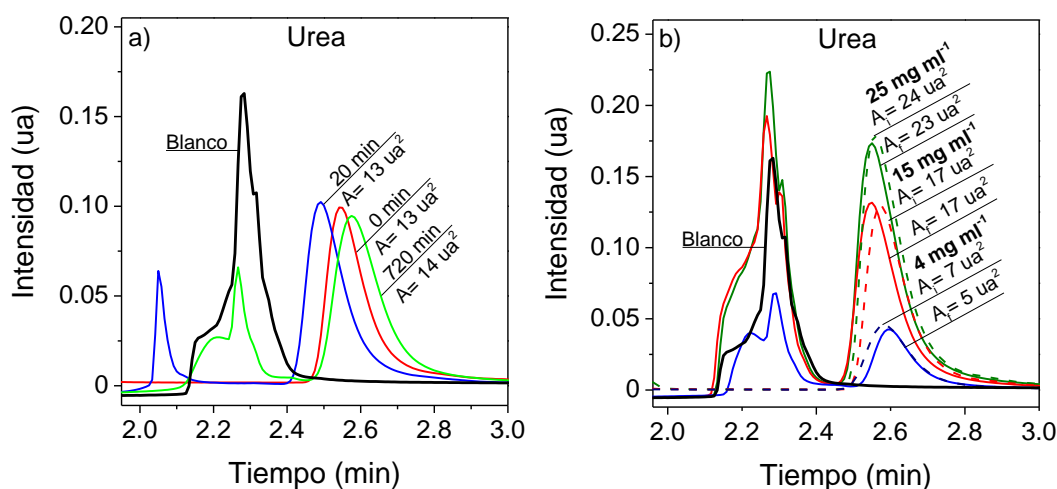


Fig. 2.14 Cromatogramas HPLC-DAD de: (a) disolución de urea (10 mg mL^{-1}) después de 20 y 720 min de contacto con el adsorbente carbonáceo y (b) disoluciones de urea con distinta concentración antes (línea punteada) y después (línea continua) del contacto (12 h) con el adsorbente carbonáceo. $\lambda = 225 \text{ nm}$.

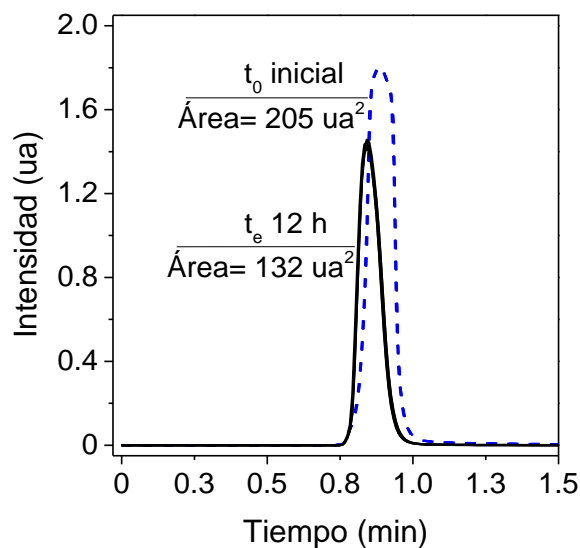


Fig. 2.15 Comparación de cromatogramas HPLC-DAD de una disolución de creatinina (1 mg mL^{-1}) inicial y después de 12 horas de contacto con el adsorbente carbonáceo. $\lambda = 236 \text{ nm}$.

La fig. 2.15 muestra la variación del área del pico cromatográfico de la creatinina antes y después del contacto con el adsorbente, lo que representa un 36 % de adsorción de creatinina en agua. De este resultado se desprende que la creatinina contenida en orina (en promedio 1 mg mL^{-1}), se adsorbería sobre el adsorbente carbonáceo. Este resultado se puede deber principalmente a que la molécula de creatinina está ionizada positivamente (aproximadamente el 5 %) a partir de pH 5.8 [35] y puede ser atraída por la superficie del carbón cargado negativamente. Además, se ha demostrado que la creatinina puede interaccionar por transferencia de protones, interacción iónica y puentes de hidrógeno con ácidos aromáticos [36] como los que pueden estar presentes sobre la superficie de un carbón.

2.3.2.2 Isotherma de adsorción de cloruro y sodio en disolución acuosa.

Se logró observar la nula adsorción en disolución acuosa de los iones cloruro y sodio a diferentes concentraciones. En la fig. 2.16 se presenta la dependencia de la cantidad retenida en función de la concentración de equilibrio de cloruro analizadas por cromatografía iónica y espectroscopía ultravioleta, en donde las cantidades retenidas dieron como resultados magnitudes negativas con valores en

el intervalo de -2.9 a 1 mg g^{-1} en el caso del análisis por cromatografía iónica y en el intervalo de -4.2 a 3.1 mg g^{-1} por espectroscopía ultravioleta, resultados que se encuentra dentro del intervalo de error, lo que indica ausencia de adsorción. Esto se debe principalmente a que a un $\text{pH}= 6.5$ de la disolución acuosa la superficie tendrá una carga negativa la cual repele al anión cloruro. Aunado a esto existe la atracción entre la carga (parcialmente) positiva del agua y el anión cloruro. Por lo tanto, la especie solvatada se neutraliza y la superficie la repele evitando la adsorción.

Para el caso de la adsorción de sodio, representado en la fig. 2.16 c, puede explicarse en analogía con el cloruro. La esfera de solvatación del sodio [37] resulta parcialmente positiva hacia la carga parcial negativa generada en las moléculas de agua, las cuales podrían estar impidiendo la adsorción del catión sodio sobre el adsorbente carbonáceo.

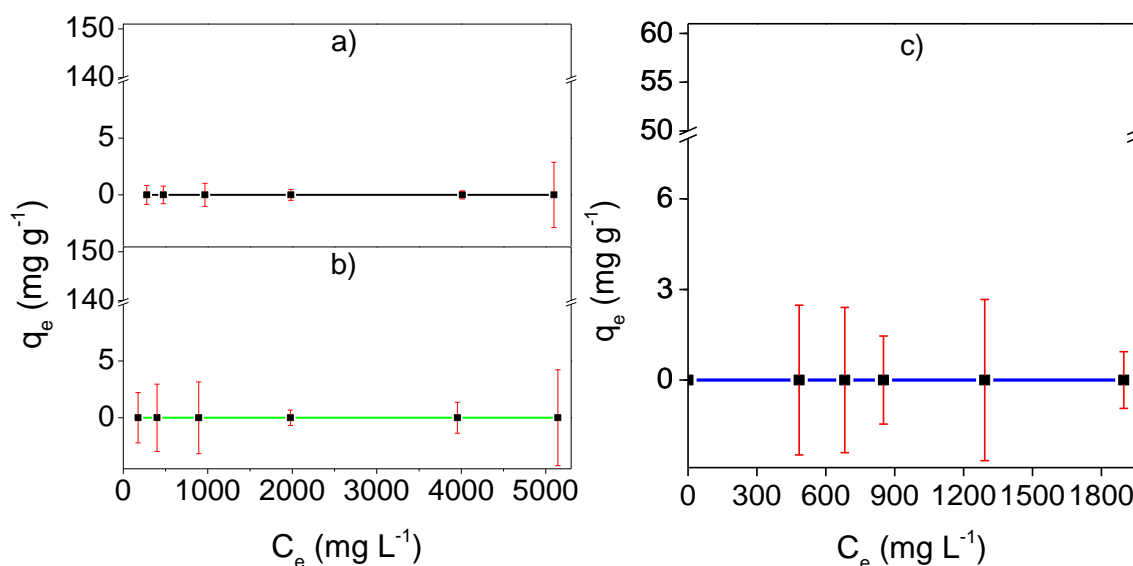


Fig. 2.16 Isotherma de adsorción de cloruro en disolución acuosa sobre el adsorbente carbonáceo, determinada por: a) análisis cromatográfico iónico y b) espectroscopía ultravioleta y de c) sodio determinado por flamometría. Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL^{-1} .

2.3.3 Adsorción de DOTA.

Una vez que se analizaron los 4 componentes mayoritarios presentes en la orina, se llevó a cabo el estudio de la adsorción de DOTA. En la figura 2.17 se observa el estudio cinético de adsorción de DOTA tanto en disolución acuosa como en una matriz de orina sintética, utilizando el adsorbente carbonáceo producido MGA-25P-N. Se encontró que el tiempo de equilibrio de adsorción para ambos sistemas fue de 22 y 24 horas con un pH final para el experimento en agua y orina de 4 y 6.5, respectivamente. El pH de la disolución de DOTA en agua bajó de 6.5 a 4 debido a la acción del ácido nítrico el cual adicionó grupos funcionales ácidos al adsorbente. En cambio en el caso de la orina, el pH no se vio modificado debido a que entre sus componentes se encuentran fosfatos y carbonatos que actúan como búfers biológicos. Además, los datos experimentales fueron evaluados con las ecuaciones cinéticas de *pseudo*-primer y *pseudo*-segundo orden. La adsorción se ajusta a una ecuación de *pseudo*-primer orden en agua ya que $q_{e,expe} \cong q_{e,calc}$. Los parámetros cinéticos se presentan en la tabla 2.16.

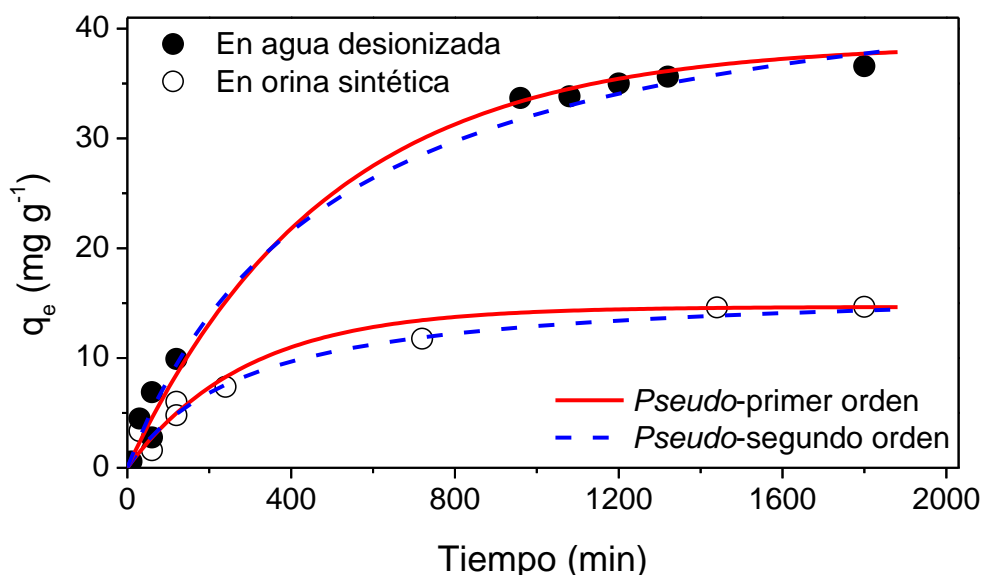


Fig. 2.17 Curvas cinéticas de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética sobre el adsorbente carbonáceo MGA-25P-N, ajustadas con ecuaciones de *pseudo*-primer (línea continua) y segundo (línea punteada) orden. Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL⁻¹.

Tabla 2.16 Parámetros cinéticos de la adsorción de DOTA en agua y orina sintética.

| <i>Pseudo-primer orden</i> | Disolución acuosa | Orina sintética |
|---|--------------------------|------------------------|
| k_1 (min ⁻¹) | 0.0021 | 0.0035 |
| q_e (mg g ⁻¹) | 37 | 17 |
| R^2 | 0.9 | 0.9 |
| χ^2 | 7 | 12.1 |
| <i>Pseudo-segundo orden</i> | | |
| k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0.00004 | 0.0002 |
| q_e (mg g ⁻¹) | 48 | 17 |
| R^2 | 0.7 | 0.9 |
| χ^2 | 8.4 | 8.3 |

En el caso de la orina, la discriminación del orden de la cinética no es posible observando los valores de q_e y R^2 . Sin embargo, la prueba de bondad de ajuste, produjo menores valores de χ^2 para la ecuación de *pseudo*-segundo orden. Este resultado, de un orden cinético diferente, puede explicarse considerando la complejidad del sistema, en donde las concentraciones de DOTA y otros componentes son relevantes.

Manteniendo un tiempo de equilibrio de 24 horas se midieron las isothermas de adsorción de DOTA sobre el adsorbente carbonáceo (MGA-25P-N) en disolución acuosa (●) y en una matriz de orina sintética (○), en donde los datos experimentales fueron ajustados por las ecuaciones de adsorción de Langmuir y Freundlich (fig. 2.18). La isoterma de adsorción de DOTA en disolución acuosa tiene un comportamiento descrito por la ecuación de Freundlich y la capacidad de saturación del adsorbente fue 59 mg g⁻¹. La tabla 2.17 presenta las constantes determinadas por las dos ecuaciones.

En el experimento de adsorción en una matriz de orina sintética, la capacidad de adsorción fue menor con un valor de 14 mg g^{-1} retenidos (tabla 2.17). Al adsorberse el 36 % de la creatinina se reduce la cantidad adsorbida de DOTA. Además, la presencia de otros componentes orgánicos en la orina, como son: ácido glucorónico, ácido hipúrico y ácido cítrico, aunque están en menor concentración (globalmente suman alrededor de 3480 mg L^{-1}) son competidores de DOTA en la adsorción. Por otro lado, el tamaño de la molécula de DOTA es de aproximadamente 2.11 nm^2 [38] y el adsorbente carbonáceo tiene una relación de micro y mesoporosidad de prácticamente el 50 %. Esto sugiere que el 50 % de DOTA podría no estar siendo adsorbido a través de los microporos del material sino solamente en la superficie externa.

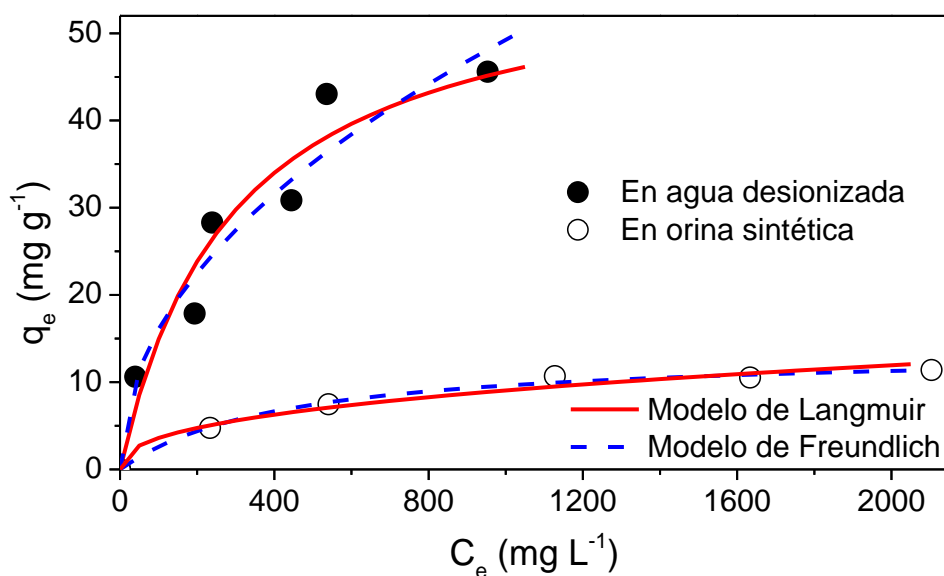


Fig. 2.18 Isotermas de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética sobre el adsorbente carbonáceo (MGA-25P-N), ajustada con las ecuaciones de Langmuir (línea continua) y Freundlich (línea punteada). Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL^{-1} .

Tabla 2.17 Constantes de la ecuación de Langmuir y Freundlich de la isoterma de adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética. R^2 = Coeficiente de correlación del ajuste lineal.

| Langmuir | Disolución acuosa | Orina sintética |
|--|--------------------------|------------------------|
| q_m (mg g ⁻¹) | 59 | 14 |
| b (L mg ⁻¹) | 0.0033 | 0.0024 |
| R^2 | 0.90 | 0.99 |
| Freundlich | | |
| $1/n$ | 0.5 | 0.4 |
| k_F [mg g ⁻¹ (L mg ⁻¹) ^{1/n}] | 1.7 | 0.6 |
| R^2 | 0.93 | 0.95 |

Para comparar los resultados de esta tesis con los resultados obtenidos en la tesis doctoral de Cyris (tabla 2.18) [5], quien estudió la adsorción de distintos GBCA en agua de grifo por sistema batch y columna de lecho fijo, se convirtieron las unidades de k_F de DOTA. Las magnitudes para una disolución acuosa y en orina sintética fueron 2317 y 814 $[(\mu\text{mol kg}^{-1})(\text{L } \mu\text{mol}^{-1})^{\frac{1}{n}}]$, respectivamente. Los resultados en el trabajo de Cyris mostraron que la adsorción de los GBCA sobre los distintos carbones es baja con una eficiencia de remoción ejemplar del 41 % (Omniscan®) y una dosificación de 10 a 50 mg L⁻¹ de carbón Norit SA UF. Los valores mostrados en este trabajo son muy diferentes a los obtenidos por Cyris para otros GBCA no obstante la analogía estructural entre DOTA y GADOVIST, debido a la diferencia en las concentraciones iniciales utilizada en esa tesis y en el presente trabajo.

Tabla 2.18 Constantes de la ecuación Freundlich obtenidas de los experimentos de adsorción de distintos GBCA en la tesis doctoral de Cyris [5]. R^2 = Coeficiente de correlación.

| Sistema batch | | | |
|----------------------|---|--------------------------|---------------------------|
| GBCA | Parámetro | Carbón activado en polvo | |
| | | Norit SA UF | Chemviron® Pul Sorb RD 90 |
| Gadovist® | $k_F [(\mu\text{mol kg}^{-1})(L \mu\text{mol}^{-1})^{\frac{1}{n}}]$ | 0.26 | 0.0134 |
| | 1/n | 0.38 | 0.40 |
| | R^2 | 0.98 | 0.96 |
| Omniscan® | $k_F [(\mu\text{mol kg}^{-1})(L \mu\text{mol}^{-1})^{\frac{1}{n}}]$ | 0.035 | 5.9×10^{-3} |
| | 1/n | 0.30 | 0.40 |
| | R^2 | 0.94 | 0.96 |
| Magnevist® | $k_F [(\mu\text{mol kg}^{-1})(L \mu\text{mol}^{-1})^{\frac{1}{n}}]$ | 0.035 | 7×10^{-6} |
| | 1/n | 0.18 | 0.24 |
| | R^2 | 0.83 | 0.81 |

DOTA es un compuesto de coordinación constituido por un anión monovalente complejo (gadolinio como ión central y un ligando multidentado: 1,4,7,10-tetrazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacetato) y la meglumina (N-metil-D-glucamina) como catión monovalente. En contacto con el agua y con su disociación, se puede pensar en la prevalencia del anión complejo monovalente “gadolinato”, el cual sería repelido por la superficie cargada negativamente del carbón. Para explicar el mecanismo de adsorción de DOTA, se empleó primeramente el valor de su constante de disociación $pK_{a,1} = 4.4$ mostrado en la tabla 2.9.

Con los valores de pK_a se puede conocer el pH al cual se equilibra la concentración de un ácido con la de su base conjugada en la disociación de un ácido. En promedio, el agua y la orina sintética utilizada en los experimentos

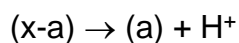
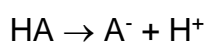
tienen un pH natural de 6.5. El estado de disociación de DOTA a este valor de pH se determinó con las expresiones de la ecuación de Henderson-Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \text{ para } HA \rightarrow A^- + H^+ \quad (1)$$

despejando:

$$pH - pK_a = \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (2)$$

Si en la reacción de disociación se expresan las concentraciones como x y a:



entonces:

$$pH - pK_a = \log \frac{a}{(x-a)} = 6.5 - 4.4 = 2.1$$

y el contenido porcentual de la base conjugada sería:

$$\frac{a}{(x-a)} = 125.89$$

$$a = 125.89(x-a)$$

$$126.89a = 125.89x$$

$$a = \frac{125.89}{126.89} \cdot 100 = 99.2\%$$

Así, el anión monovalente complejo $[A^-]$ sería repelido por la superficie cargada negativamente y no explicaría los resultados de la adsorción de DOTA.

Considerando al GBCA bajo estudio como un ácido $[H_4A^{3+}]$, se construyó el diagrama de especiación. En la fig. 2.19 se observa el contenido relativo de cada especie existente tanto en disolución acuosa como en orina a pH 6.5.

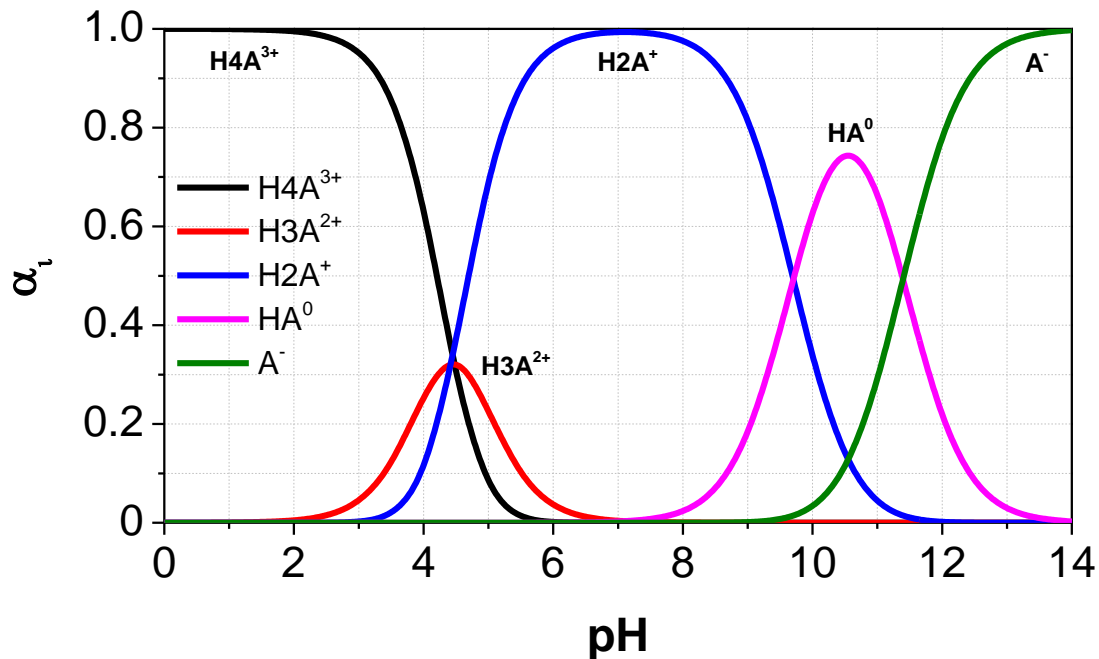


Fig. 2.19 Diagrama de especiación del gadoterato de meglumina DOTA.

Sin embargo, después del establecimiento del equilibrio de adsorción en agua se encontró un pH final de 4. De acuerdo con la fig. 2.19, se pueden encontrar las especies positivas de DOTA [$H2A^{+1}$, $H3A^{2+}$ y $H4A^{3+}$], mientras que en orina sintética sin variación del valor de pH de 6.5, la especie prevaleciente fue $H2A^{+1}$:

Tabla 2.19 Comparación del contenido de especies de DOTA a pH 6.5.

| Especie | α_i (%) _{pH=6.5} | Intervalo de pH con concentración ~40% |
|------------|----------------------------------|--|
| A^{-1} | 0 | 9.5 – 11.2 |
| HA^0 | 0 | 9.5 – 11.5 |
| $H2A^{+1}$ | 99 | 4.5 – 9.9 |
| $H3A^{+2}$ | 1 | 3.8 – 5 (20%) |
| $H4A^{+3}$ | 0 | 1 – 4.3 |

Con el diagrama y los datos de la tabla 2.19 puede explicarse la atracción electrostática entre las especies de DOTA cargadas positivamente [$H2A^{+1}$, $H3A^{2+}$ y

H4A³⁺] y el carbón MGA-25P-N, cargado negativamente al pH inicial y final de los experimentos de adsorción. También puede observarse el menor contenido de la especie positiva [H3A⁺²] a valores de pH entre 1 y 7.

La primera especie [A⁻¹] indica al anión complejo gadolinato con cuatro grupos acetato desprotonados. [HA⁰] representa al anión de DOTA con tres grupos acetato desprotonados. La primera especie catiónica monovalente [H2A⁺¹] corresponde al anión complejo con dos sitios desprotonados en los sustituyentes carboxílicos, la segunda especie catiónica divalente [H3A⁺²] al anión complejo con un sitio desprotonado y la tercera especie catiónica trivalente [H4A⁺³] sin sitios desprotonados.

Para demostrar contundentemente la nula adsorción de DOTA (2500 mg L⁻¹) como especie aniónica [A⁻¹], se realizó un experimento a pH 12.1. También se exploró la adsorción de la especie neutra [HA⁰] a pH 9.5. A un valor de pH de 12.1, la relación de las especies es: 70% [A⁻¹] y 30% [HA⁰]. Los resultados mostraron un 23% de adsorción de DOTA (2500 mg L⁻¹) a pH 12.1 en comparación con el 71 % a pH 6.5. Esta disminución representa un 32% y puede atribuirse a la adsorción de la especie neutra [HA⁰], cuyo contenido es precisamente el 30%. La distribución de especies a pH 9.5 es: 60% [H2A⁺¹] y 40% [HA⁰]. La adsorción de DOTA (2500 mg L⁻¹) a pH 9.5 fue de un 65% y no es significativamente menor al obtenido a pH 6.5 (71%) dado que corresponde a la adsorción tanto de [HA⁰], como de [H2A⁺¹].

Para continuar con el análisis del mecanismo de adsorción de DOTA sobre el adsorbente carbonáceo, se exploró la interacción por fuerzas de dispersión (Van der Waals). Para ello se realizó un experimento de adsorción de DOTA en disolución acuosa sobre el material gráfico Carbopack C. Por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) se demostró que el material utilizado no tiene grupos funcionales en la superficie. Su contenido de fase gráfica es de 84% según la evaluación por espectroscopía de Raman o de 90% según los resultados de difracción de rayos X [39]. Los autores reportaron que el Carbopack C, con una superficie específica de 10 m² g⁻¹, es un hollín grafitizado bi-dimensional con superficie química, geométrica, física y energéticamente

homogénea [39]. Esto quiere decir que la densidad electrónica de la superficie es elevada y que son factibles las interacciones de Van der Waals. La isoterma de adsorción de DOTA sobre grafito se compara en la fig. 2.20 con la correspondiente al carbón amorfo MGA-25P-N graficando la capacidad específica (miligramos de DOTA adsorbidos por metro cuadrado del adsorbente).

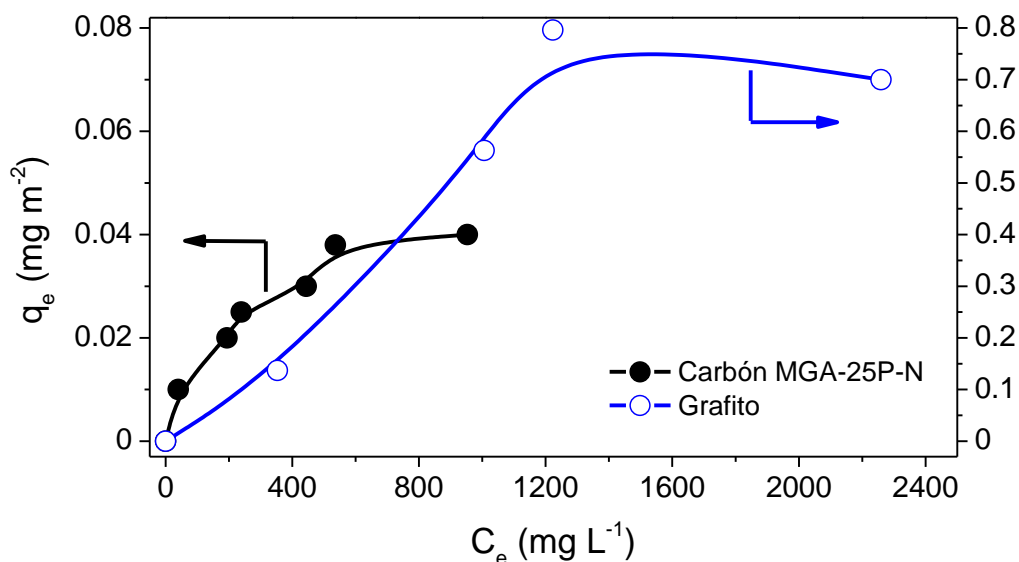


Fig. 2.20 Isotherma de adsorción de DOTA en disolución acuosa sobre grafito Carpack C, comparada con la isoterma obtenida en la fig. 2.18. Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL⁻¹.

Las disoluciones iniciales de DOTA presentaron un valor de pH de 6.5. Después del equilibrio de adsorción, las disoluciones presentaron un pH de 7.0, por lo que la especie adsorbida sobre el grafito fue H₂A⁺. Se observa que DOTA se adsorbe en disolución acuosa, más sobre el grafito (~0.75 mg m⁻²) que sobre el adsorbente carbonáceo producido MGA-25P-N (0.04 mg m⁻²). Esto demuestra la adsorción de DOTA también puede ocurrir por interacciones dispersivas.

2.4 Conclusiones.

- El método de preparación del carbón activado produjo un material ácido y microporoso.
- La urea, el cloruro y el sodio no fueron adsorbidos sobre el adsorbente carbonáceo seleccionado.
- La creatinina fue adsorbida en un 36% sobre el adsorbente carbonáceo seleccionado.
- La cinética de adsorción de DOTA en agua por el carbón producido se describe por una ecuación de primer orden y en orina de segundo orden.
- El adsorbente carbonáceo seleccionado es capaz de adsorber un 70 % del complejo de gadolinio DOTA (2500 mg L^{-1}) en disolución acuosa y un 42 % en una matriz de orina sintética.
- La interacción entre DOTA y un carbón ácido a pH de la orina es con el anión $[\text{H}_2\text{A}^{+1}]$ y la contribución de interacciones de Van der Waals.

Capítulo 3

Adsorción del complejo de gadolinio “DOTA” en un tanque agitado.

Aunado a que los volúmenes de orina contaminada con GBCA no son grandes y a que el residuo hospitalario no se produce en forma continua, la propuesta de un dispositivo no deberá orientarse a columnas, sino a tanque agitado que mejore la eficiencia de los estudios realizados en sistemas batch estáticos.

3.1 Investigaciones previas.

Los sistemas de adsorción con agitación resultan tener mayores velocidades de equilibrio, así como capacidades de adsorción debido a una mejor difusión del adsorbato a través de todo el material adsorbente. En la literatura se encuentran diversas investigaciones de adsorción utilizando sistemas con agitación y su comparación con otros métodos.

Estos sistemas se han utilizado también, para obtener una mejor aproximación al momento de determinar distintos parámetros (debido a la rapidez con la que se alcanza el equilibrio) como el coeficiente de película (k_f) y difusividad efectiva (D_{ef}), el tamaño de partícula, concentración inicial y porcentaje de sólido en la disolución. Usando la combinación de parámetros mediante metodologías convencionales y diseños factoriales (modelamiento matemático), se ha optimizado por ejemplo, la adsorción de ácido clavulánico sobre zeolitas [40].

En el año 2012 se estudió la adsorción del carbofurano en 2 suelos acidificados comparando 3 diferentes métodos: batch, columna y una cámara con sistema de agitación. Los resultados revelaron que al llevar a cabo el experimento en un sistema batch, el equilibrio fue alcanzado en 24 horas con 19.8 y 4.9 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ de carbofurano adsorbido sobre dos suelos acidificados. Al utilizar una columna después de un tiempo de 6.6 horas se obtuvieron cantidades adsorbidas mayores al método anterior, 36.8 y 4.4 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ para el suelo 1 y 2 respectivamente. Finalmente, al utilizar la cámara con sistema agitación se alcanzó el equilibrio en tiempos de 60 y 20 minutos con concentraciones de equilibrio de 71.6 y 12.9 μmol

kg^{-1} para los dos suelos acidificados. Esto demostró que el sistema agitado fue el mejor método [41].

En el año 2015, se llevaron a cabo experimentos de adsorción en un sistema semi-batch en un reactor continuo de tanque agitado para la eliminación de 2 colorantes utilizados en la industria textil. Los resultados confirman que este método de adsorción junto con otras etapas se puede aplicar a gran escala en el tratamiento de aguas residuales resultantes de la industria de colorantes [42].

La idea de estudiar la adsorción de DOTA contenido en orina en un tanque agitado surge con la idea de proponer la instalación de un dispositivo en los hospitales donde se realicen análisis de MRI. De esta manera, se recuperarían los GBCA inmediatamente después de haber sido administrados en los pacientes y se evitaría su descarga a las aguas residuales hospitalarias.

3.2 Parte experimental.

Al igual que en los experimentos anteriores en sistema batch presentados en el capítulo 2, se utilizó el adsorbente carbonáceo producido MGA-25P-N para el estudio de la adsorción en un tanque agitado.

3.2.1 Adsorción de DOTA en una matriz de orina sintética.

Para la realización de este experimento se utilizó una disolución del complejo de gadolinio DOTA con una concentración de 2500 mg L⁻¹ a partir de una disolución inyectable comercial DOTAREM® en una matriz de orina sintética.

Según los datos obtenidos en la adsorción de DOTA en un sistema batch (tabla 2.17), se encontró que la capacidad de saturación del carbón es de 0.014 g_{DOTA} g_{carbón}⁻¹.

Después, la cantidad máxima del complejo de gadolinio DOTA a detectar es de 2500 mg L⁻¹ en un volumen promedio de 10 litros diarios de orina producida en un hospital. Por lo tanto:

$$\left(2500 \frac{mg}{L}\right) \left(\frac{1 g}{1000 mg}\right) = \left(2.5 \frac{g}{L}\right) (10 L) = 25 g \text{ en } 10 \text{ litros}$$

Entonces, se procede a calcular la cantidad de carbón requerido:

$$\left(0.014 \frac{g_{DOTA}}{g_C}\right) \left(\frac{X}{25 g_{DOTA}}\right) = 1786 g_C$$

De acuerdo con la relación masa-volumen utilizada:

$$\left(\frac{0.1 g_C}{0.003 L}\right) \left(\frac{X}{1786 g_C}\right) = 53.6 L \approx 54 L$$

Debido al tamaño del horno y la limitación del volumen disponible de orina sintética (750 mL), se recalculó la cantidad requerida de carbón para un experimento a menor escala:

$$\left(\frac{1786 g_C}{54 L}\right) \left(\frac{0.75 L}{X}\right) = 24.8 g_C \approx 25 g_C$$

De donde, el experimento utilizó 25 g del adsorbente carbonáceo en 750 mL de disolución de DOTA en orina.

3.2.1.1 Curva de calibración

En primer lugar, se construyó la curva de calibración para determinar las concentraciones de equilibrio de adsorción a diferentes tiempos. Para ello se prepararon las disoluciones de DOTA con concentraciones de 2500, 2000, 1500, 1200, 800 y 400 mg L⁻¹ en una matriz de orina sintética y se analizaron por medio de HPLC con el programa ORDOTA.m. La curva de calibración se presenta en la fig. 3.1.

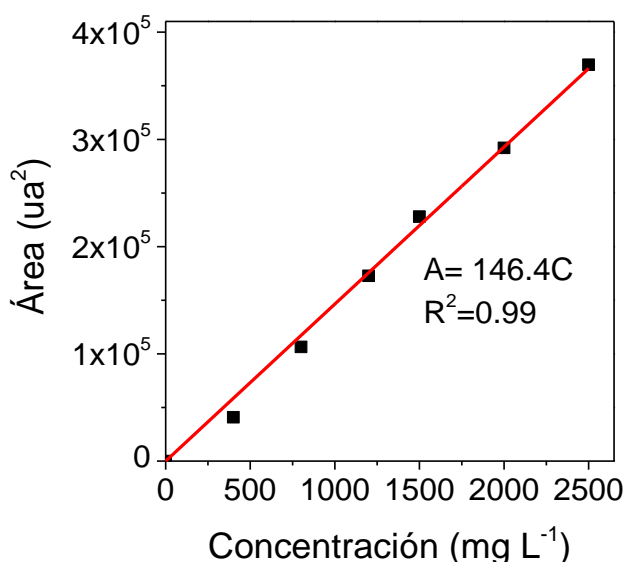


Fig. 3.1 Curva de calibración de DOTA en una matriz de orina sintética.

3.2.1.2 Estudio cinético.

Se prepararon 750 mL de DOTA en una matriz de orina sintética con una concentración de 2500 mg L⁻¹. Después, se pesaron 25.0043 g del adsorbente carbonáceo, el cual fue previamente secado a 60°C durante 12 horas. Una vez transcurrido el tiempo de secado del material adsorbente se puso en contacto con 750 mL de la disolución de DOTA en un vaso de precipitados con capacidad de



Fig. 3.2 Sistema de tanque agitado.

1000 mL. Se introdujo el agitador de hélice de dos aspas inclinado en el vaso de precipitado una vez acoplado al motor como se presenta en la fig. 3.2.

Posteriormente, se inició la agitación de la disolución a una velocidad mínima (esto para evitar la erosión del material adsorbente) agregando poco a poco el adsorbente carbonáceo e inmediatamente tomando el tiempo inicial. Las alícuotas tomadas fueron de 50 μ l en tiempos de 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 600 y 720 minutos y fueron analizadas por HPLC con el método ORDOTA.m.

3.3 Resultados y discusión.

3.3.1 Adsorción del complejo de gadolinio DOTA en un tanque agitado.

Antes del estudio cinético de adsorción de DOTA en una matriz de orina sintética en tanque agitado, se llevaron a cabo una serie de cálculos para predecir cuál sería la concentración en el equilibrio y la carga de material adsorbente, tomando como base las ecuaciones de adsorción de Langmuir y Freundlich.

En un sistema de adsorción sólido-líquido, el balance de materia es:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Cantidad de soluto adsorbido} \\ \text{en el sólido} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Cantidad de soluto removido} \\ \text{de la solución} \end{array} \right)$$
$$q_A W = V (C_0 - C_e) \quad (1)$$

despejando:

$$W = \frac{V (C_0 - C_e)}{q_A} \quad (2)$$

donde:

W: Carga del material adsorbente

V: Volumen de la disolución

C₀: Concentración inicial

C_e: Concentración en el equilibrio final)

q_A: Cantidad de adsorbato adsorbida en el adsorbente

Utilizando la ecuación de la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$q_A = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

donde:

q_m: Cantidad de adsorbato adsorbida en el adsorbente formando una monocapa

b: Constante de la ecuación de Langmuir

Se sustituye la ecuación (3) en la ecuación (2):

$$W = \frac{V(C_0 - C_e)}{\frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}} \quad (4)$$

$$W = \frac{V(C_0 - C_e)(1 + b C_e)}{q_m b C_e} \quad (5)$$

Utilizando la ecuación de la isoterma de adsorción de Freundlich:

$$q_A = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

donde:

k_F : Constante de Freundlich

$1/n$: Exponente adimensional con valor menor a uno que se relaciona con la intensidad de la adsorción debido a la heterogeneidad de la superficie del adsorbente.

Ahora, sustituyendo la ecuación (6) en (2):

$$W = \frac{V(C_0 - C_e)}{k_F C_e^{\frac{1}{n}}} \quad (7)$$

Con las ecuaciones anteriores, los parámetros de adsorción del capítulo 2 (tabla 2.17), el volumen y la concentración inicial de la disolución de DOTA, se puede utilizar un software de computadora para la automatización de los cálculos. En esta parte de la tesis, para la cantidad de carbón aumentada (25 g), se calculó la concentración en el equilibrio C_e (concentración final) hipotética de acuerdo con las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich que hubiera resultado en un experimento estático batch. Los resultados en la tabla 3.1 muestran que con 25 g del material adsorbente se alcanzarían concentraciones en el equilibrio de 2111 y 2095 mg L⁻¹, respectivamente. La fig. 3.3 muestra los puntos experimentales de la curva cinética de adsorción de DOTA ajustada con las ecuaciones cinéticas de *pseudo*-primer orden y *pseudo*-segundo orden. En el experimento cinético en tanque agitado, se observó una concentración de equilibrio de 711 mg L⁻¹ a las 15

y 16 horas. Esta concentración final corresponde a una cantidad adsorbida q_m en tanque agitado de 55 mg L^{-1} , la cual es 4 veces mayor que la adsorbida (14 mg L^{-1}) después de 30 horas en un sistema batch en matriz de orina sintética (ver fig. 2.11).

Tabla 3.1 Concentración en el equilibrio calculada teóricamente a partir de los datos obtenidos en un sistema batch y experimental (tanque agitado) para $C_0=2500 \text{ mg L}^{-1}$, $V=0.75 \text{ L}$ y $W=25 \text{ g}$.

| Modelo | $q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ | $b \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$ | $C_e \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$ |
|---------------------|---|--------------------------------|----------------------------------|
| Langmuir, ec. (5) | 14 | 0.0024 | 2111 |
| | k_F | $1/n$ | C_e |
| | $\left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$ | | $\text{(mg L}^{-1}\text{)}$ |
| Freundlich, ec. (7) | 0.57 | 0.40 | 2095 |
| Experimental (15 h) | 55 | - | 711 |

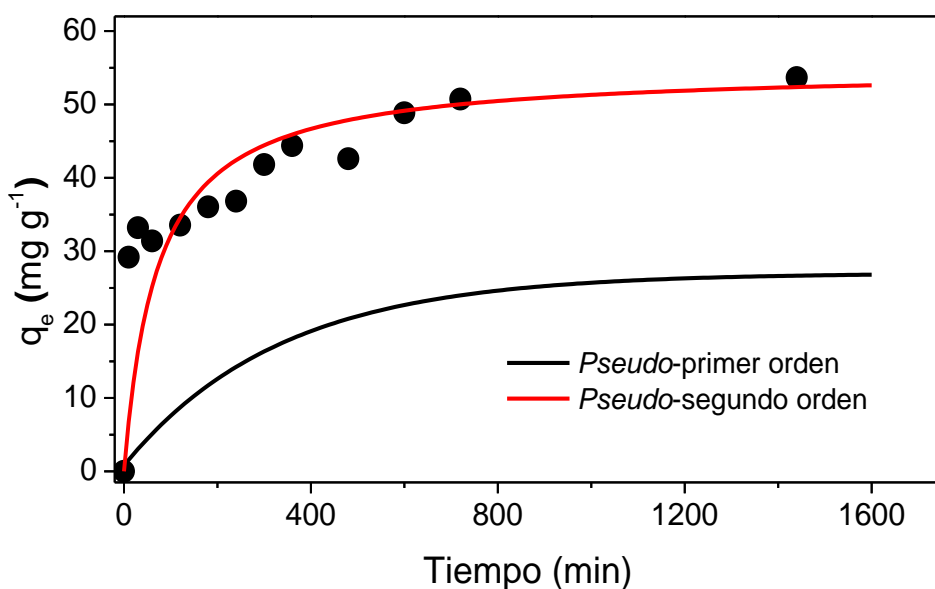


Fig. 3.3 Curvas cinéticas de adsorción del complejo de gadolinio DOTA en una matriz de orina sintética en un tanque agitado. Valores experimentales (●) ajustados con las ecuaciones de *pseudo*-primer/segundo orden (líneas continuas). Temperatura ambiente. Relación masa-volumen de 0.0333 g mL^{-1} .

Las respectivas constantes cinéticas se presentan en la tabla 3.2. Se observa un mejor ajuste a la ecuación de *pseudo*-segundo orden, dado que el coeficiente de determinación presenta un valor prácticamente de 1 con un valor de cantidad adsorbida de 55 mg L⁻¹ observado experimentalmente.

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos del estudio de adsorción de DOTA en una matriz de orina sintética en un sistema de tanque agitado.

| Adsorción de DOTA en orina sintética | | |
|--|--|--------------------------------------|
| Parámetros cinéticos de <i>pseudo</i> -primer orden | | |
| R ² | k ₁ (min ⁻¹) | q _e (mg g ⁻¹) |
| 0.89 | 0.0035 | 28 |
| Parámetros cinéticos de <i>pseudo</i> -segundo orden | | |
| R ² | k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | q _e (mg g ⁻¹) |
| 0.99 | 0.00025 | 55 |

De acuerdo con datos reportados, los tanques agitados resultan ser una mejor opción en comparación con sistemas batch y columna. En esta tesis se obtuvieron concentraciones en el equilibrio y tiempos de equilibrio diferentes a los calculados teóricamente debido a que, los parámetros utilizados estaban basados en los experimentos del sistema batch. Al utilizar un sistema de agitación se tiene principalmente una mayor difusión del adsorbato a través de las redes porosas del material adsorbente, en primer lugar se libera todo el aire interior lo cual permite la difusión de la disolución. Además, debido a la gran turbulencia generada el equilibrio adsorción-desorción se alcanza en un menor tiempo.

3.4 Conclusiones.

- Al utilizar el tanque agitado para la adsorción del complejo de gadolinio DOTA en una matriz de orina sintética sobre el adsorbente carbonáceo seleccionado la capacidad de adsorción aumentó hasta cuatro veces, en comparación con el experimento en un sistema batch.
- El tiempo de equilibrio de adsorción se redujo a la mitad, comparado con el experimento realizado en un sistema batch.
- La cinética de adsorción de DOTA en orina sobre el carbón producido se describe por una ecuación de segundo orden en un tanque agitado.

Capítulo 4

Fotodegradación del complejo de gadolinio “DOTA” bajo radiación solar artificial.

4.1 Investigaciones previas.

Otro método propuesto en esta tesis para la eliminación del complejo de gadolinio DOTA, es la fotodegradación mediante el uso de un composite TiO_2 /carbón, expuestos a radiación solar artificial. En la literatura no se encuentran en general, trabajos acerca de la fotodegradación de los agentes de contraste basados en gadolinio (GBCA) y en particular empleando materiales composite TiO_2 /carbón. Sin embargo, se presentan los distintos métodos para la producción de los materiales composite y su uso para la eliminación de algunos contaminantes.

En el año 2011, se estudió la preparación y caracterización de películas delgadas de composite TiO_2 /carbón con actividad fotocatalítica mejorada. Este material fue preparado por la técnica de deposición física de vapor sobre sustrato de sílica fundida, mostrando una mayor actividad fotocatalítica hacia la descomposición de metanol a CO_2 y agua, comparado con películas puras de TiO_2 de espesores similares. La actividad mejorada se atribuyó al efecto de sinergia del carbón en la interfaz que ayudó a la separación de portadores de carga fotogenerada y reducción de la probabilidad de recombinación. Los resultados mostraron también que la película de carbono subyacente redujo el tamaño de los cristalitas de TiO_2 en las películas de composite [43].

En el año 2013 se propuso un método para la producción de materiales composite TiO_2 /carbón obtenidos a partir de $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y glicerol. El xerogel precursor fue preparado en una reacción sol-gel asistida por ultrasonido en un solo paso, seguido por un tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ bajo una atmósfera de nitrógeno. Se logró formar la fase anatasa del TiO_2 en el material composite, la banda prohibida del material fue más ancha que la obtenida en TiO_2 fase anatasa comercial, debido mayormente al tamaño de los cristales preparados y finalmente, el material

composite produjo exitosamente la descomposición fotocatalítica del colorante naranja ácido 7 [23].

Por otro lado, en el año 2010 se estudió la degradación fotocatalítica del colorante Procion-blue en disolución acuosa por medio de un nano-composite de TiO_2 /carbón. El material composite producido fue capaz de remover rápidamente (30 min) por adsorción el colorante ($0 - 50 \text{ mg L}^{-1}$), seguido de una degradación con TiO_2 fase anatasa proveniente del composite (0.7 g) [44].

En el 2014, se reportó una investigación en la cual se utilizó un material composite TiO_2 /carbón a partir de un desecho de una planta para la adsorción, desorción y fotocátalisis de ácido carmínico, contaminante producido por la industria alimenticia y de artesanías. Debido a su punto de carga cero básico y a su elevada área superficial, se adsorbieron cantidades significativas de componentes aniónicos como el ácido carmínico, además de que la adsorción fue reversible, pudiéndose recuperar el colorante por desorción. Se detectaron productos intermedios de la fotodegradación, indicando que el colorante puede generar productos tóxicos. En cada experimento, 10 mg del material composite fueron adicionados a 10 mL de una disolución que contenía 300 mg L^{-1} de ácido carmínico [45].

En el capítulo 2 se reportó una investigación acerca de la eliminación de una gran cantidad de microcontaminantes incluyendo los GBCA, los cuales provenían de aguas de desecho de hospitales. Se instaló una planta piloto que aplicó 3 principales tecnologías de post-tratamiento, entre las cuales se encontraba la aplicación de radiación ultravioleta en distintas intensidades. Se concluyó que los GBCA son demasiado estables y no pudieron ser degradados en las condiciones aplicadas [25].

Con base en lo anterior se propone el uso de un composite TiO_2 /carbón para destruir a la molécula DOTA sometida a radiación solar artificial con el objetivo de liberar el ión gadolinio (Gd^{3+}) y poder recuperarlo en futuras investigaciones. Con

la perspectiva del diseño de un dispositivo basado en fotocatalisis, se usó un residuo agroindustrial diferente al empleado en el estudio de adsorción.

4.2 Parte Experimental.

4.2.1 Caracterización de material composite TiO₂/carbón.³

4.2.1.1 Isoterma de adsorción de nitrógeno.

Para obtener los distintos parámetros texturales del material composite, se utilizó un equipo Autosorb-1 marca Quantachrom el cual se basa en la adsorción de nitrógeno gas, manteniendo una temperatura de 77 K mediante un baño de nitrógeno líquido para la medición de una isoterma de adsorción-desorción. El tamaño y el peso del material introducido fue de 1.7 mm y 0.0968 g, respectivamente. Antes del análisis la muestra fue desgasificada por 23 horas a una temperatura de 300 °C.

4.2.1.2 Análisis EDS.

La composición y morfología superficial de las muestras de carbón producido, se llevaron a cabo en un laboratorio externo (CUVyTT) utilizando un instrumento EDS INCAX-act Energy 350 de Oxford instruments, acoplado a un microscopio SEM JEOL JSM 6610 LV. Antes de ser analizado, el composite fue pulverizado aplicando 5 Toneladas métricas durante 3 minutos por medio de una prensa hidráulica, se esparció sobre un porta muestras y finalmente fue sombreado con oro.

4.2.2 Adsorción de DOTA en disolución acuosa y en una matriz de orina sintética sobre el material composite.

4.2.2.1 Curva de calibración.

Las disoluciones preparadas para la curva de calibración fueron con concentraciones entre 2500 y 400 mg L⁻¹. Las curvas de calibración se presentan

³ El composite TiO₂/carbón se preparó a partir de semilla de guayaba y oxisulfato de titanio en un solo paso y será reportado independientemente a este trabajo de tesis.

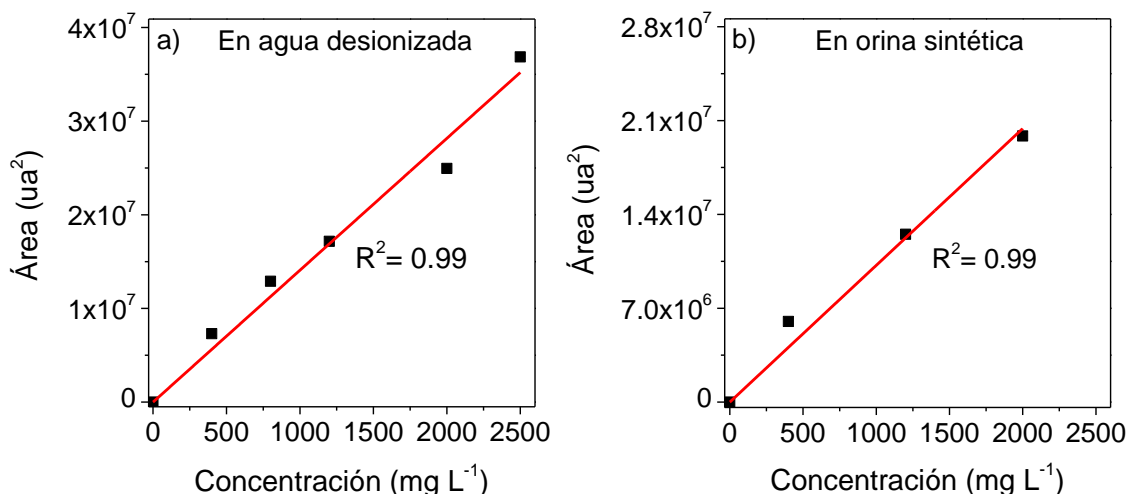


Fig. 4.1 Curva de calibración de disoluciones de DOTA con concentración de: a) 2000, 1500, 1200, 800 y 400 mg L⁻¹, analizadas mediante HPLC Q-TOF/MS y b) 2000, 1200 y 400 mg L⁻¹, analizadas mediante HPLC ICP/MS (FIA).

en la fig. 4.1, con una ecuación de linealización $A = 14140 C$ para las disoluciones de DOTA en agua desionizada y $A = 10202C$ para las disoluciones de DOTA en orina sintética, donde A es el área del pico cromatográfico y C es la concentración de DOTA.

4.2.2.2 Isoterma de adsorción.

Antes de los experimentos de fotólisis y fotodegradación, se realizó la adsorción de DOTA en disolución acuosa sobre el material composite TiO₂/carbón. Para ello se tomaron 6 celdas de poliestireno transparente y en cada una se introdujeron 100 mg del material composite. Antes de iniciar la prueba, el material fue secado en las celdas durante 24 horas a una temperatura de 50 °C. Posteriormente se prepararon las disoluciones de DOTA con concentraciones en el intervalo entre 400 y 2500 mg L⁻¹ a partir de una disolución inyectable comercial DOTAREM®. El material seco se puso en contacto con 3 mL de la disolución en las distintas celdas, las cuales fueron cubiertas con tela negra durante 24 horas para excluir cualquier radiación. Posteriormente fueron separadas del líquido e introducidas en viales para su análisis.

4.2.3 Fotólisis y fotodegradación de DOTA.

Se preparó una disolución de 1 mg L⁻¹ de DOTA en disolución acuosa. En todos los experimentos se utilizó una celda de cuarzo y se aplicó radiación solar artificial en una cámara de pruebas de xenón. Las disoluciones se analizaron con el método GD20_LC1:M en un equipo HPLC acoplado a ICP/MS.

4.2.3.1 Fotólisis en disolución acuosa.

Para este experimento se tomaron 5 mL de la disolución de DOTA (1 mg L⁻¹) en agua. La celda fue expuesta a la radiación durante 24 horas tomando alícuotas de 100 µL a 1, 2, 3, 4, 21 y 24 horas. El tiempo cero se tomó antes de la exposición a radiación solar artificial. Cada alícuota fue introducida a un vial con un inserto de capacidad de 200 µL.

4.2.3.2 Fotólisis en presencia de carbón.

Se estudió la degradación del complejo con la adición del carbón⁴ sin TiO₂. Se tomaron 5 mL de la disolución de DOTA en agua (1 mg L⁻¹) y 0.01671 g de carbón de guayaba. Las celdas fueron expuestas a tiempos de contacto de 1, 2.5, 4, 5.5, 7 y 8.5 horas tomando alícuotas de 100 µL, así como la muestra en el tiempo cero.

4.2.3.3 Fotodegradación en disolución acuosa utilizando TiO₂.

Se realizaron experimentos de fotocatalisis con radiación solar artificial y dióxido de titanio de diferentes marcas y fase anatasa o rutilo. La concentración de DOTA fue 1 mg L⁻¹ y las condiciones están descritas en la tabla 4.1. Se utilizó una celda de cuarzo y alícuotas de 1 mL o de 500 µl fueron centrifugadas (5000 rpm) durante 10 minutos después de la exposición. La disolución separada del polvo de dióxido de titanio fue transvasada a viales para su análisis cromatográfico con el método GD20_LC1.M.

⁴ Carbón se semilla de guayaba carbonizado a 500 ° C

Tabla 4.1 Experimentos de fotodegradación de DOTA con TiO₂.

| Volumen disolución DOTA (mL) | Fase TiO ₂ | Marca | Masa TiO ₂ (mg) | Dosificación de TiO ₂ (mg mL ⁻¹) | Duración del experimento (h) |
|---------------------------------------|--------------------------|----------------|-------------------------------|---|------------------------------------|
| 15 | rutilo | ABCR | 17.1 | 1.1 | 24 |
| 15 | anatasa | Aldrich | 16.8 | 1.1 | 8.5 |
| | | PC-105 Cristal | 16.4 | 1.1 | |
| | | KRONOClean | 16.5 | 1.1 | |
| | | 7000 Kronos | | | |
| 15 | anatasa | Aldrich | 1.5 | 0.1 | 4 |
| 10 | anatasa | Aldrich | 0.1 | 0.01 | 3 con burbujeo de aire |

4.2.3.4 Fotodegradación por el composite TiO₂/carbón.

Para estos experimentos se tomaron 5 mL de la disolución de DOTA (1 mg L⁻¹) y diferentes cantidades del composite TiO₂/carbón (0.1679, 0.0834 y 0.0419). Se introdujeron en celdas de cuarzo y se expusieron a radiación solar artificial en una cámara de pruebas de Xenón Q-sun Xe-1 de Q-Lab. Una segunda serie de experimentos se realizó en idénticas condiciones y con burbujeo de aire. En la tercera serie de experimentos, la disolución de DOTA se preparó en orina sintética marca SYNTHETIC URINE® producida según la norma DIN 1616 (2003). El procedimiento fue el mismo que para las anteriores fotodegradaciones de DOTA en agua.

Las celdas fueron expuestas a diferentes tiempos de contacto, se tomaron alícuotas de 100 µL y del tiempo cero. Cada alícuota fue introducida a un vial con un inserto de capacidad de 200 µL y finalmente las muestras fueron analizadas.

Tabla 4.2 Experimentos de fotodegradación de DOTA con composite TiO₂/carbón.

| Matriz | Masa composite (mg) | Dosificación del composite (mg mL ⁻¹) | Duración del experimento (h) |
|------------------|---------------------|---|--------------------------------|
| Agua desionizada | 167.9 | 33.6 | 8.5 con y sin burbujeo de aire |
| | 83.4 | 16.7 | |
| | 41.9 | 8.4 | |
| Orina | 167.3 | 33.5 | 8.5 sin burbujeo de aire |
| | 83.9 | 16.8 | |
| | 43.5 | 8.7 | |

4.2.4 Detección de Gd³⁺ libre después de la fotodegradación de DOTA sobre el composite TiO₂/carbón.

Cuando finalizó el experimento de fotodegradación de DOTA en agua, el material composite TiO₂/carbón fue separado y guardado en un recipiente cubierto para evitar la exposición a la luz. Después se adicionó una disolución etanol-agua en un recipiente sellado y se mantuvo en agitación durante 1 hora para desorber al gadolinio libre (Gd³⁺). Se tomaron 500 µL de esta disolución y se adicionaron 5 µL de una disolución de EDTA para acomplejar nuevamente al gadolinio, esta vez con el ligando EDTA. Esta concentración de EDTA representó un exceso de 10 veces para acomplejar al Gd³⁺ libre. La disolución final se analizó por HPLC con el método GD20_LC1.M.

4.2.5 Identificación de los productos de fotodegradación de DOTA.

Para este experimento se utilizó una celda de vidrio en donde se introdujo una disolución de DOTA (10 mg L⁻¹) y 0.3331 g de material composite TiO₂/carbón. La exposición se desarrolló con un digestor de luz ultravioleta 705 UV (lámpara de mercurio de alta presión) marca Metrohm con el fin de acelerar la fotodegradación.

Cada alícuota fue tomada en diferentes tiempos de exposición, desde 5 segundos hasta 1 hora. Finalmente, estas muestras fueron analizadas en un cromatógrafo utilizando el método 150527_Gd_20min_AS23HC.m

4.3. Resultados y discusión.

4.3.1. Caracterización.

4.3.1.1. Caracterización textural.

Se determinó la isoterma de adsorción de nitrógeno del material composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$, la cual permitió conocer importantes parámetros texturales empleando ecuaciones conocidas de la técnica de adsorción de gases por sólidos en los apropiados intervalos de presión relativa.

En la fig. 4.2, se presenta la isoterma de adsorción – desorción de N_2 sobre el composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$. Se puede identificar como tipo IIb de acuerdo con la clasificación de la IUPAC lo que indica una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso de la isoterma a bajos valores de presión relativa corresponde al llenado de microporos y en la región intermedia de presión relativa a la formación de multicapas en la superficie externa. La irreversibilidad de la curva de adsorción durante la desorción indica que el lazo de histéresis formado es de tipo H4 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Este lazo de histéresis es característico de materiales sólidos que contienen poros estrechos en forma de rendija.

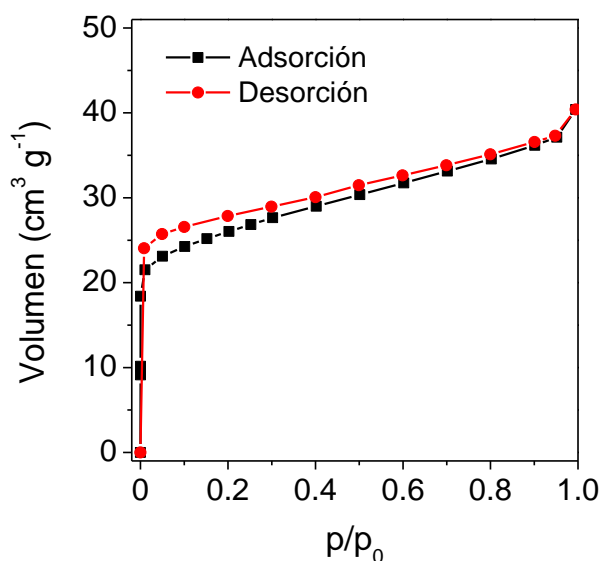


Fig. 4.2 Isotherma de adsorción – desorción de nitrógeno del material composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$.

Con los datos de desorción se determinó la distribución de tamaño de poro por el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), el cual muestra los tamaños que predominan en el material analizado.

La fig. 4.3 muestra una distribución claramente bimodal. Esto quiere decir que un gran número de poros se encuentran entre los tamaños de 0.9 y 3.6 nm. Se observa además que el pico de la derecha es bastante ancho, indicando poros de distintos tamaños en ese intervalo o también cavidades interglobulares. En la tabla 4.3 se resumen los parámetros texturales del composite TiO₂/carbón.

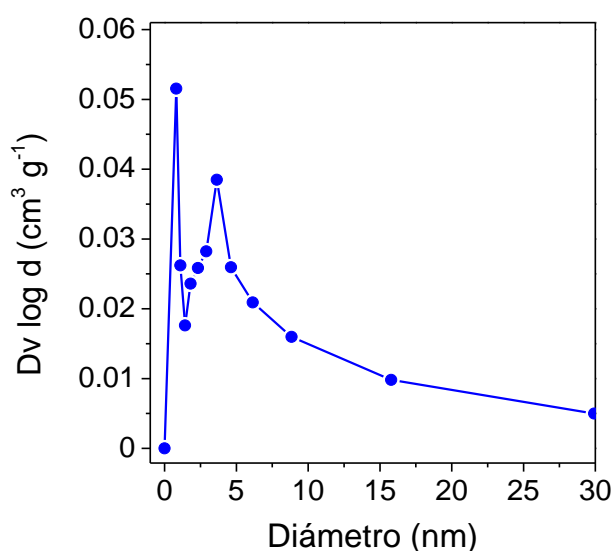


Fig. 4.3 Distribución de tamaño de poros del material composite TiO₂/carbón.

Tabla 4.3 Relaciones de área y volumen (%) de micro y mesoporosidad y área superficial del composite TiO₂/carbón.

| Área (%) | | Volumen (%) | | Superficie específica (m ² g ⁻¹) |
|-----------|----------|-------------|----------|---|
| microporo | mesoporo | microporo | mesoporo | |
| 53 | 47 | 37 | 63 | 83 |

Los puntos rojos en la fig. 4.3 a representan al TiO₂ (como Ti), mientras que los puntos verdes representan al CaCO₃ (como Ca). Se puede observar la

homogeneidad del TiO_2 sobre el material composite en la zona analizada. En la fig. 4.4 b se muestran los porcentajes en peso de cada elemento, en comparación con el Ti (69 %) los porcentajes de los elementos S, P, Ca y K son bajos.

4.3.1.2. Análisis EDS.

El material composite TiO_2 /carbón, así como el carbón de semilla de guayaba (sin partículas de TiO_2) fueron analizados por EDS donde ambos materiales fueron bombardeados con electrones provenientes de un SEM y los rayos X producidos son medidos por medio de un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado y cuantificado.

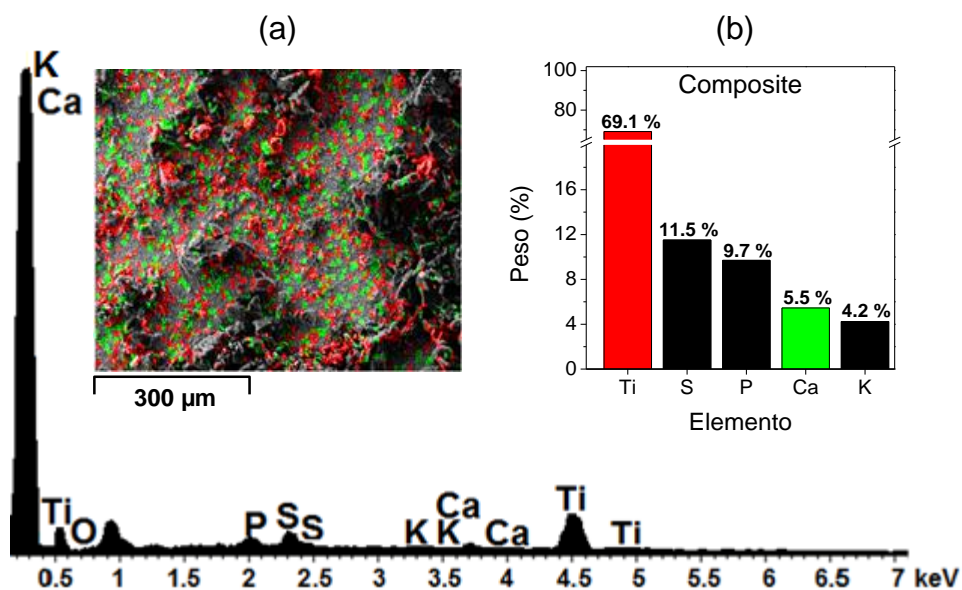


Fig. 4.4 Espectro EDS del material composite TiO_2 /carbón. (a) Imagen SEM con la distribución de Ti (●) y Ca (●) en la superficie del composite y (b) comparación del contenido de los principales elementos inorgánicos presentes en el composite.

En la fig. 4.5 se presenta el análisis EDS del carbón de semilla de guayaba (sin partículas de TiO_2). En ambos histogramas (a) y (b) se muestran los porcentajes en peso de los elementos presentes para su comparación. Los elementos Ca, K, P, Mg y S se encuentran en ambos materiales a niveles traza. La presencia de

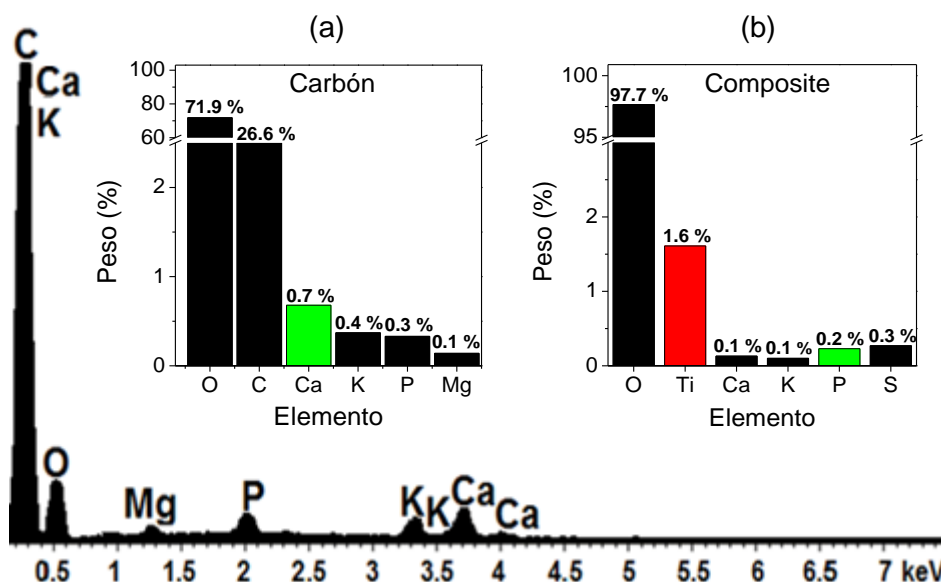


Fig. 4.5 Espectro EDS del carbón de semilla de guayaba, los histogramas (a) y (b) muestran los porcentajes de los elementos presentes en cada material.

azufre en el composite se debe al oxisulfato de titanio empleado como precursor en la preparación del composite.

4.3.1.3. Análisis de difracción de rayos X.

El material composite TiO_2 /carbón utilizado en esta tesis, es un material producido *exprofeso* y analizado de acuerdo al artículo: “Novel preparation of carbón- TiO_2 composites”. El material reportado en ese trabajo presentó cristalinidad y la presencia de la fase anatasa del TiO_2 (PDF 96-900-9087 de la base de datos abierta de cristalografía) [23]. El composite desarrollado para este trabajo no pudo ser analizado por rayos x dada la esfericidad de sus partículas.

4.3.2. Adsorción de DOTA sobre material composite TiO_2 /carbón.

En la fig. 4.6 a se muestra la isoterma de adsorción de DOTA sobre el material composite TiO_2 /carbón. Se observa una isoterma cóncava que refleja baja interacción entre el adsorbente y el adsorbato, donde el adsorbato comienza a ser adsorbido a elevadas concentraciones. Este análisis fue realizado por dos técnicas: HPLC Q-TOF/MS y HPLC ICP/MS (FIA). Este resultado indica que al momento de llevar a cabo la fotodegradación y detectar la disminución de la señal

correspondiente a 1 mg L^{-1} de DOTA, el efecto se deberá exclusivamente a la fotodegradación y no a la adsorción.

En el caso de la disolución de DOTA en un matriz de orina sintética, se observa una adsorción nula (fig. 4.6 b) en todo el intervalo de concentración estudiado, lo cual indica que la adsorción de DOTA se vio afectada por la competición de los demás compuestos orgánicos presentes en la orina, esto sumado a la baja interacción entre DOTA y el composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ observado en la fig. 4.6 a.

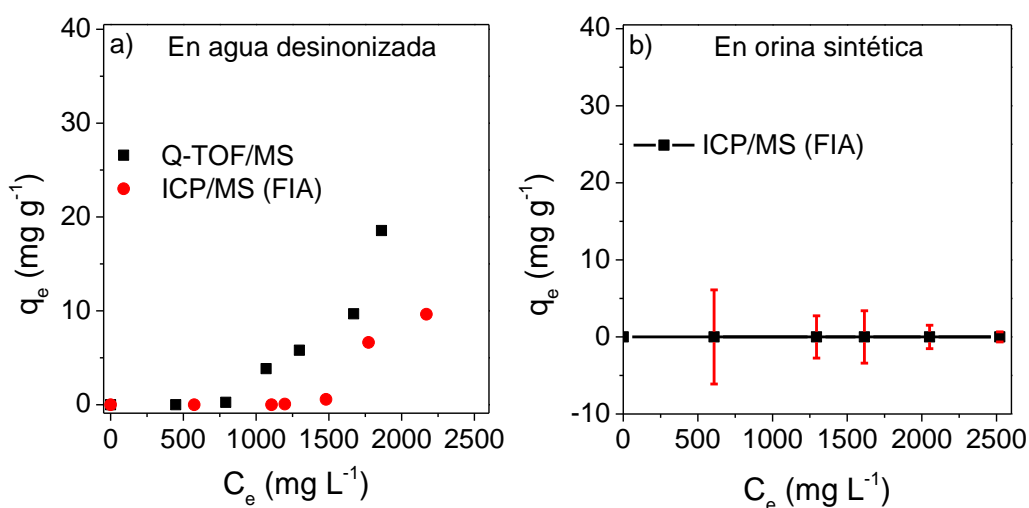


Fig. 4.6 Isotherma de adsorción de disoluciones de DOTA sobre el composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ en: a) disolución acuosa analizada mediante HPLC Q-TOF/MS e ICP/MS (FIA) y b) una matriz de orina sintética analizadas mediante HPLC ICP/MS (FIA).

4.3.3. Transformación de DOTA por fotólisis y fotodegradación con radiación solar artificial.

4.3.3.1. Fotólisis en disolución acuosa.

La evaluación de las degradaciones o transformaciones de DOTA en esta sección se realizó a través de los cambios en las áreas y/o alturas de los picos cromatográficos de las disoluciones analizadas.

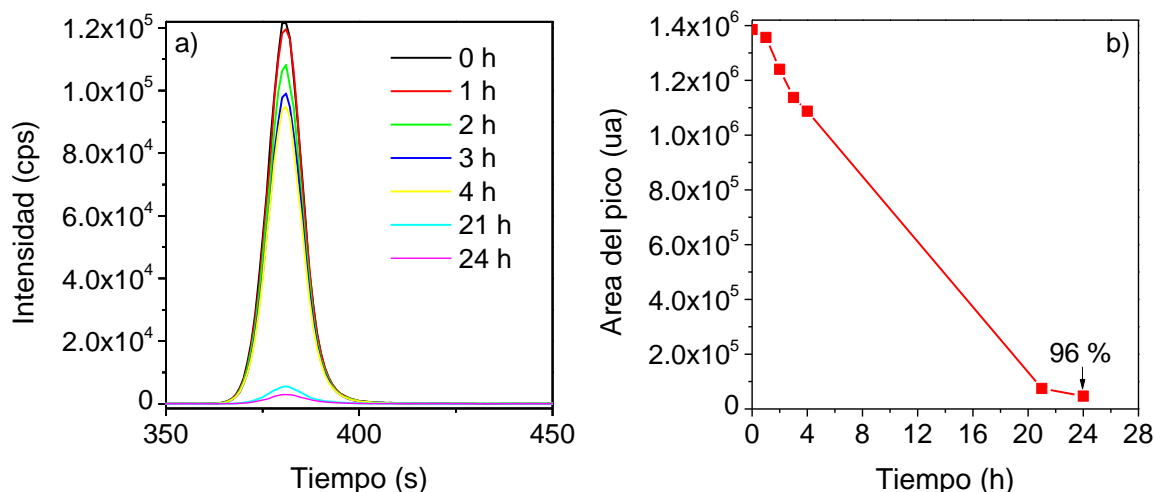


Fig. 4.7 a) Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L⁻¹) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos de exposición y b) evolución del proceso de fotólisis.

En la fig. 4.7 a, se observa que la fotólisis de DOTA requiere de más de 24 horas de exposición a radiación solar artificial para ser completa. Esto indica que la radiación no es suficiente para romper los enlaces de la molécula en las primeras 4 horas, como se puede apreciar en la curva de decaimiento de la concentración en la fig. 4.7 b.

4.3.3.2. Fotodegradación en disolución acuosa utilizando TiO₂ comercial.

En este experimento se utilizó TiO₂ (fase rutilo) como fotocatalizador. Sin embargo, como se observa en la fig. 4.8 a, la reacción no fue significativamente más rápida en presencia del fotocatalizador debido probablemente a que el Rutilo es la fase cristalina menos activa del TiO₂. La figura 4.8 b muestra que después de 24 horas la concentración de DOTA disminuyó 81 %.

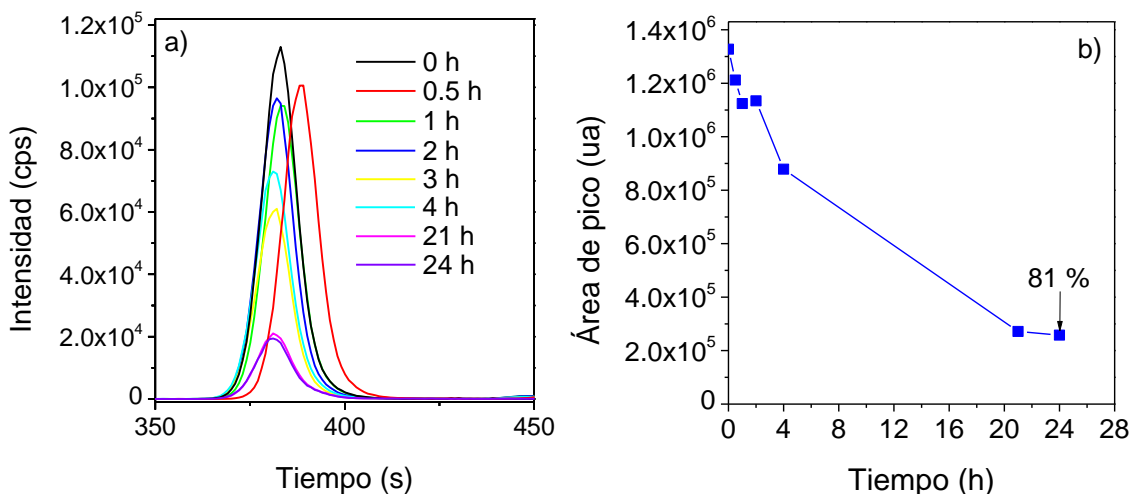


Fig. 4.8 a) Cromatogramas LC/ICP-MS de DOTA (1 mg L^{-1}) con TiO_2 fase rutilo (1140 mg L^{-1}) marca ABCR expuesta a radiación solar a diferentes tiempos de exposición y b) evolución del proceso de fotodegradación.

En la fig. 4.9 se puede observar la rapidez con la que el TiO_2 (fase anatasa) de diferentes marcas fotodegradó a DOTA (1 mg L^{-1}) expuesta a radiación solar artificial, debido a la formación de radicales hidroxilo y superóxido que aceleran la fotoreacción.

La fotodegradación fue tan rápida que en la primera hora solo se observó el pico producido en el experimento con TiO_2 marca KRONOClean 7000 Kronos y correspondió a una desaparición de DOTA del 99 %, mientras que con las otras dos marcas la fotodegradación de DOTA fue total. Esto puede deberse a la pureza de la fase anatasa en las 3 marcas de TiO_2 . Aunque las energías de banda prohibida de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 son cercanas con valores de 3.2 y 3.05 eV, respectivamente y ambas pueden ser excitadas con longitudes de onda dentro del espectro electromagnético de la luz solar, la velocidad de recombinación de los pares electrón hueco es más elevada en la fase rutilo. Por lo tanto, el tiempo no es suficiente para que ocurra una reacción (menor actividad fotocatalítica) [13, 46].

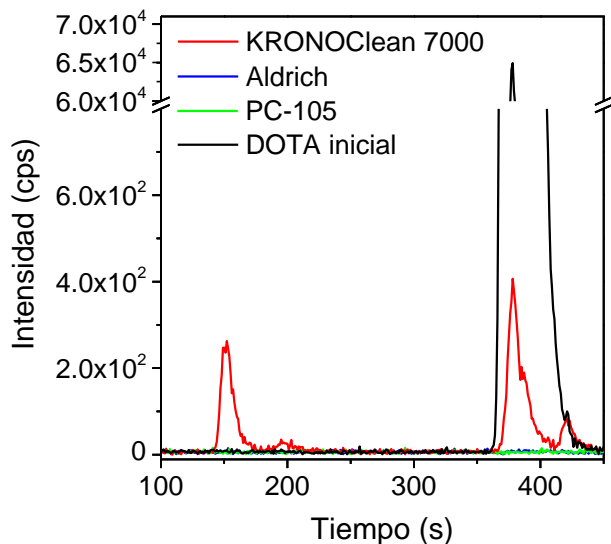


Fig. 4.9 Cromatogramas LC/ICP-MS de las disoluciones de DOTA (1 mg L^{-1}) expuestas a radiación solar artificial en presencia de diferentes marcas de TiO_2 fase anatasa con un tiempo de exposición de 1 hora.

De acuerdo con lo anterior, se seleccionó la marca Aldrich de TiO_2 (fase anatasa) variando su dosificación o relación masa-volumen en dos experimentos fotocatalíticos con dosificaciones de 100 y 10 mg L^{-1} .

La fig. 4.10 muestra el resultado de la disminución de la dosificación del TiO_2 a 100 mg L^{-1} . Se observa que después de 15 minutos de exposición, el pico de DOTA prácticamente desapareció lo cual implica que la molécula de DOTA ha sido completamente degradada o mineralizada, impidiendo la observación de la evolución del proceso de fotodegradación.

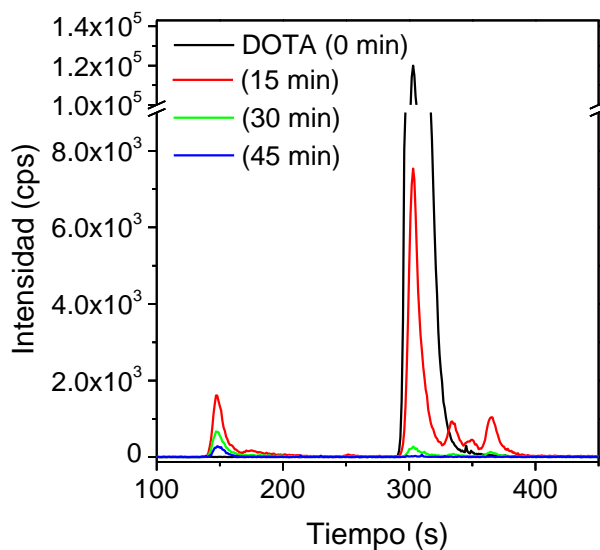


Fig. 4.10 Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L^{-1}) con TiO_2 (100 mg L^{-1}) marca Aldrich, expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos.

Utilizando una dosificación de TiO_2 de 10 mg L^{-1} en presencia de burbujeo de aire, se observó 100 % de transformación y la evolución del proceso de la fotodegradación de DOTA (1 mg L^{-1}), además de la aparición de nuevos picos correspondientes a posibles productos de transformación (fig. 4.11).

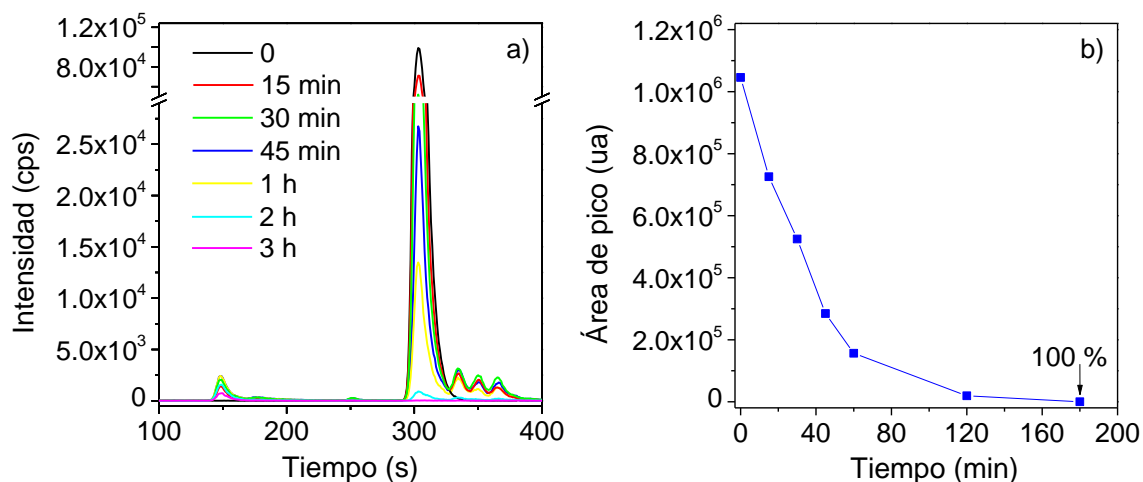


Fig. 4.11 a) Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L^{-1}) con TiO_2 (10 mg L^{-1}) marca Aldrich expuesta a radiación solar a diferentes tiempos y aplicando agitación mediante burbujas de aire y b) evolución del proceso de fotodegradación.

4.3.3.3. Fotodegradación en disolución acuosa utilizando como fotocatalizador el composite TiO₂/carbón.

Los resultados de fotodegradación empleando el material composite TiO₂/carbón en distintas dosificaciones y utilizando agitación mediante burbujas de aire fueron satisfactorios en comparación con la fotólisis y con el uso directo del TiO₂. Debe tomarse en cuenta que al utilizar el material composite se evita la centrifugación de la disolución antes del análisis, ya que las nanopartículas de TiO₂ permanecen adheridas al material composite durante todo el proceso. Por otro lado, aunque se usó una mayor cantidad del material composite, éste solo contiene pequeñas cantidades de TiO₂ (alrededor del 6 %, ver fig. 4.5).

Análogamente al caso de anatasa, se logró fotodegradar con diferente eficiencia a la molécula de DOTA (1 mg L⁻¹) usando diferentes dosificaciones del composite. Además, se registraron distintos productos de fotodegradación (fig. 4.12 a). La fig. 4.12 b muestra un porcentaje de degradación de hasta el 95.2 % en 8.5 horas de exposición a radiación solar artificial (sin agitación) para la dosificación más alta de 33.6 miligramos de composite por mililitro de disolución, lo cual correspondería a 0.672 mg mL⁻¹ de TiO₂ por mililitro de disolución; ligeramente mayor a la dosificación en los últimos experimentos con anatasa de la sección anterior (dosificaciones de 0.1 y 0.01 mg mL⁻¹). También se observó una cierta proporcionalidad entre la cantidad de material composite con el porcentaje de degradación de DOTA.

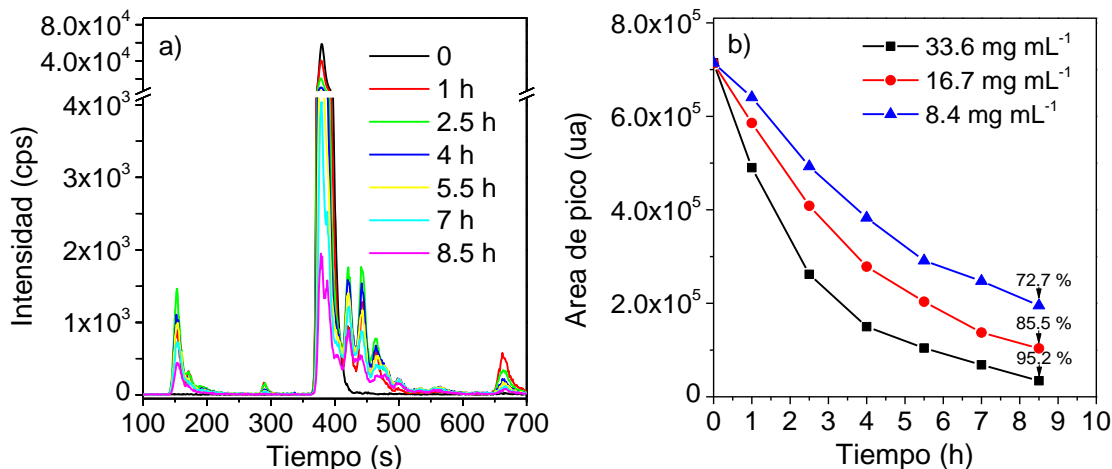


Fig. 4.12 a) Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L^{-1}) con material composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ (33.6 mg mL^{-1}) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos y b) evolución del proceso de fotodegradación con distintas dosificaciones de $\text{TiO}_2/\text{carbón}$.

A partir de los resultados anteriores, se determinó el tiempo de vida media de DOTA aplicando la ley de velocidad de primer orden ($v = k[A]$). La gráfica del logaritmo natural de la concentración vs. el tiempo de exposición se muestra en la fig. 4.13.

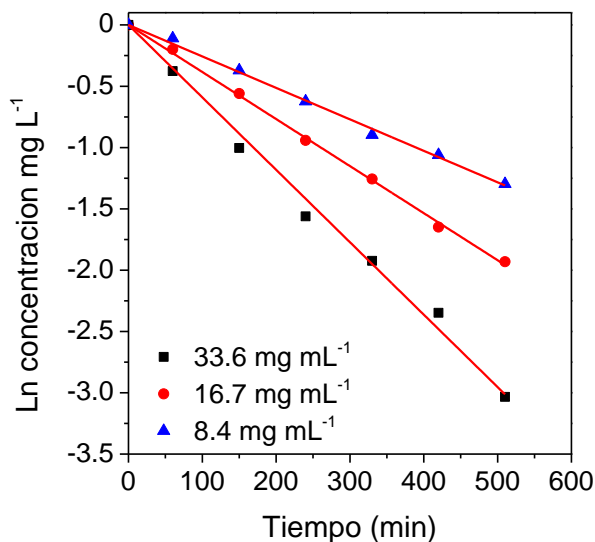


Fig. 4.13 Logaritmo natural de la concentración contra el tiempo de exposición de distintas dosificaciones de $\text{TiO}_2/\text{carbón}$

Aplicando regresión lineal a cada una de las curvas para las distintas dosificaciones, se obtuvo el parámetro cinético de tiempo de vida media $t_{1/2}$, de acuerdo con las siguientes ecuaciones. Los resultados de los parámetros cinéticos se presentan en la tabla 4.4.

Ecuación de velocidad de reacción de primer orden:

$$\ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_0$$

Tiempo de vida media:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

La tabla 4.4 muestra que para la dosificación mayor se tiene un tiempo de vida media de 1.9 horas para que el 50 % del contaminante sea degradado con luz solar que es un tiempo viable a escala real.

Tabla 4.4 Parámetros cinéticos de la fotodegradación de DOTA con composite TiO₂/carbón expuesto a radiación solar artificial sin agitación.

| Dosificación (mg mL ⁻¹) | R ² | k (min ⁻¹) | t _{1/2} (min) | t _{1/2} (h) |
|-------------------------------------|----------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| 33.6 | 0.99 | 0.00591 | 117.3 | 1.9 |
| 16.7 | 0.99 | 0.00384 | 180.5 | 3 |
| 8.4 | 0.99 | 0.00257 | 269.7 | 4.5 |

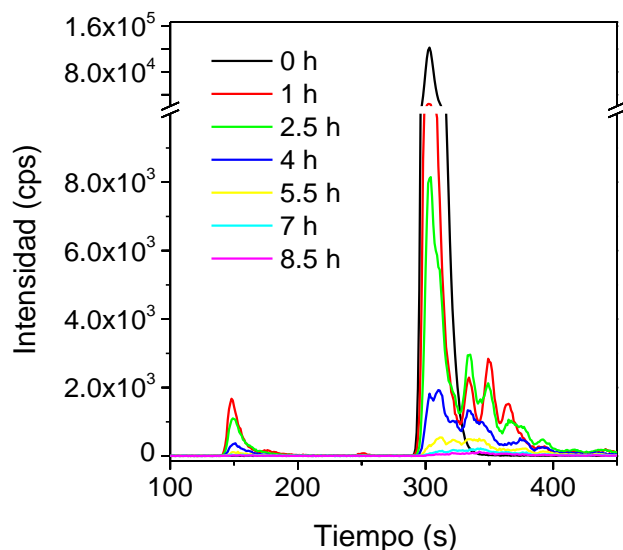


Fig. 4.14 Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L^{-1}) en contacto con composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ (33.5 mg mL^{-1}) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos y aplicando agitación mediante burbujas de aire.

El experimento de oxidación inducida con el composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ (33.5 mg mL^{-1}) y con suministro de burbujas de aire (fig. 4.14) mostró que la fotodegradación de DOTA fue más rápida en comparación con el experimento sin burbujeo de aire (fig. 4.12), lo cual es un hecho conocido dada la contribución del oxígeno del aire a la oxidación fotocatalítica. También se registraron hasta cinco nuevos picos correspondientes a compuestos con gadolinio dada la detección específica utilizada.

La fig. 4.15 a muestra un porcentaje de degradación de hasta el 97 % en 4 horas para la dosificación más alta (33.5 mg mL^{-1}). La fig. 4.15 b presenta la dependencia del logaritmo natural de las concentraciones contra el tiempo de exposición, empleada para la determinación del tiempo de vida media de DOTA por el composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ usado en diferentes dosificaciones. De las dependencias lineales en la fig. 4.15 b, se determinaron los parámetros cinéticos presentados en la tabla 4.5.

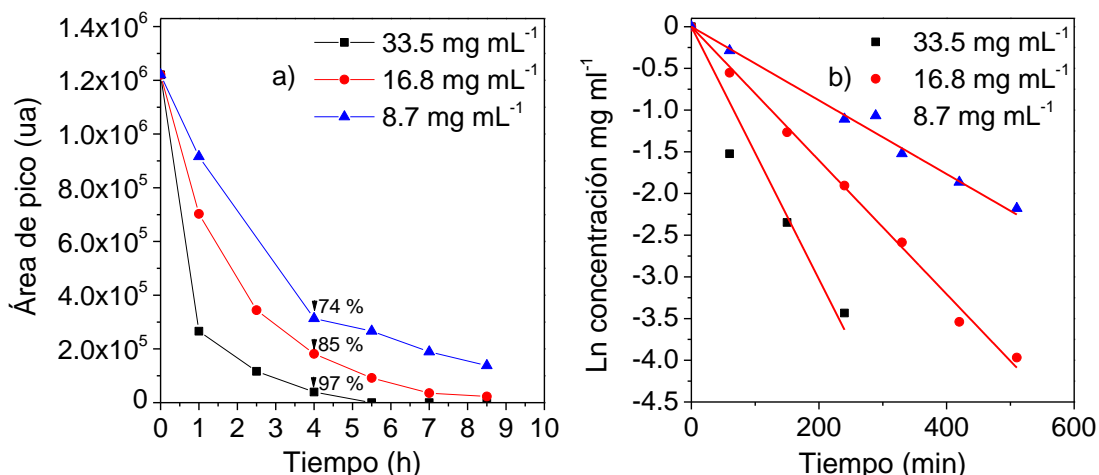


Fig. 4.15 a) Evolución del proceso de fotodegradación y b) el logaritmo natural de la concentración contra el tiempo de exposición, de disoluciones de DOTA (1 mg L⁻¹) con distintas dosificaciones de composite, a distintos tiempos de exposición y aplicando agitación mediante burbujas de aire.

La tabla 4.5 presenta el tiempo de vida media y la constante de velocidad para cada una de las dosificaciones de composite utilizadas. De los datos se observa en general una considerable disminución del tiempo de vida media del complejo de gadolinio DOTA en comparación con el experimento anterior, en el cual no se utilizó agitación mediante burbujas de aire.

Tabla 4.5 Parámetros cinéticos de la degradación de DOTA con el composite TiO₂/carbón expuestos a radiación solar artificial aplicando agitación mediante burbujas de aire.

| Dosificación (mg mL ⁻¹) | R ² | k (min ⁻¹) | t _{1/2} (min) | t _{1/2} (h) |
|-------------------------------------|----------------|------------------------|------------------------|----------------------|
| 33.5 | 0.97 | 0.01514 | 45.8 | 0.8 |
| 16.8 | 0.99 | 0.00802 | 86.4 | 1.4 |
| 8.7 | 0.99 | 0.00442 | 156.8 | 2.6 |

4.3.3.4. Fotólisis en disolución acuosa en presencia de carbón.

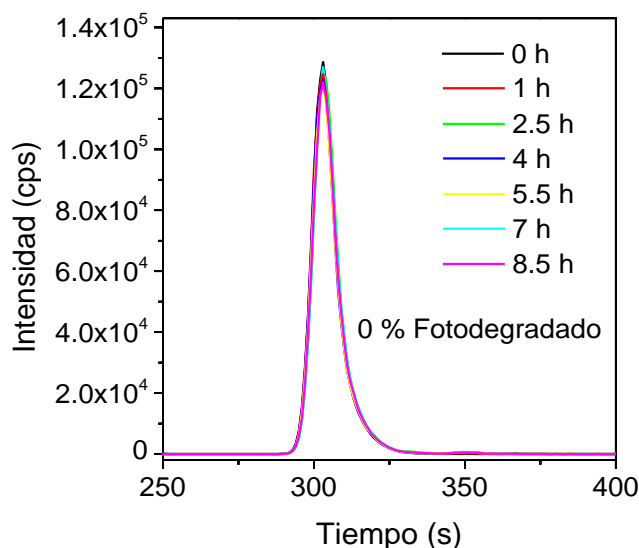


Fig. 4.16 Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L^{-1}) en contacto con carbón de semilla de guayaba (33.5 mg mL^{-1}) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos.

La fig. 4.16 muestra el resultado del experimento de exposición de una disolución de DOTA a radiación solar artificial por un tiempo máximo de 8.5 horas. Tras comparar los resultados anteriores donde se utilizó el material composite TiO_2 /carbón dentro del mismo intervalo de tiempo de exposición, se observa que no existe una contribución por parte del carbón de semilla de guayaba puesto que no se observa una disminución del pico de DOTA a los diferentes tiempos de exposición a radiación. Esto indica que DOTA no se adsorbió sobre el carbón. Sin embargo, en comparación con el primer experimento de fotólisis, la concentración de DOTA (y el área del pico) debió disminuir por efecto de la fotólisis. El resultado negativo puede ser explicado por la baja densidad de las partículas de carbón, las cuales flotaron sobre la superficie de la disolución, impidiendo el paso de la radiación.

4.3.3.5 Fotodegradación en una matriz de orina sintética utilizando el composite TiO₂/carbón.

Con el fin de observar el comportamiento del composite en una matriz real, en el siguiente experimento se preparó una disolución de DOTA en orina sintética, ya que DOTA una vez que es introducido en el cuerpo vía intravenosa, este complejo es excretado completamente y sin alteración a través de la orina.

En la fig. 4.17 se muestra la inhibición de la adsorción por influencia la orina sintética, ya que no se observó disminución del pico de DOTA. Las grandes concentraciones de los componentes orgánicos de la orina como la urea y creatinina consumieron factiblemente los radicales que se encargan de la fotodegradación de DOTA.

Los resultados de la concentración de urea y creatinina de la tabla 4.6 demuestran que la concentración de creatinina se redujo en un 53 % y la urea en un 4 %. Cabe señalar que esta muestra solamente tuvo 4 horas de exposición a radiación solar artificial. Esto indica que los radicales formados durante el proceso de fotodegradación degradaron a las moléculas orgánicas que se encuentran en mayor concentración en el medio. Probablemente una vez que estos 2 compuestos sean mineralizados, la molécula de DOTA comenzaría el proceso de fotodegradación.

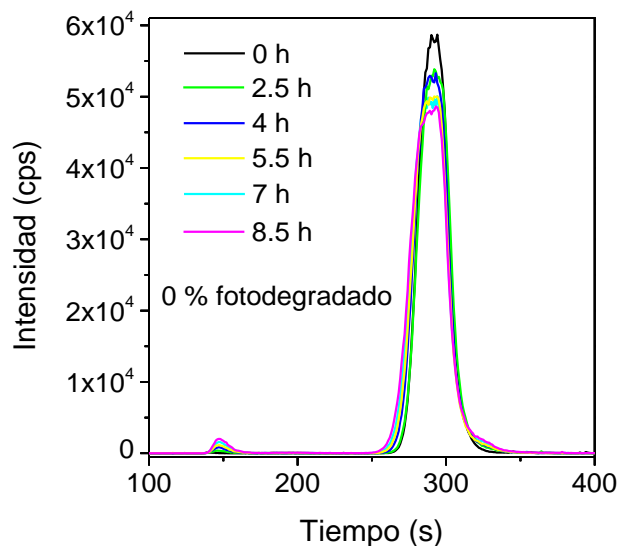


Fig. 4.17 Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (1 mg L⁻¹) en orina sintética con composite TiO₂/carbón (33.6 mg mL⁻¹) expuesta a radiación solar artificial a diferentes tiempos y en ausencia de aire.

Tabla 4.6 Concentraciones de urea y creatinina de la muestra de orina dopada con DOTA y composite TiO₂/carbón antes y después de ser expuesta a radiación solar artificial por 4 horas.

| Compuesto | Concentración inicial (mg mL ⁻¹) | Concentración final (mg mL ⁻¹) | Porcentaje de fotodegradación (%) |
|------------|--|--|-----------------------------------|
| Urea | 26.3 | 25.3 | 4 |
| Creatinina | 1.5 | 0.7 | 53 |

4.3.4. Desorción y quelación.

La fig. 4.18 demuestra que el ion gadolinio (Gd³⁺) fue liberado debido a la fotodegradación de DOTA. La fig. 4.18 a muestra el pico cromatográfico de la disolución de DOTA (1 mg L⁻¹) antes de ser sometido a radiación solar artificial. En la fig. 4.18 b se observa esta misma disolución después de 8.5 horas de exposición a radiación en presencia del composite TiO₂/carbón en donde el pico de DOTA prácticamente ha desaparecido. Por otro lado, en la fig. 4.18 c se muestra un pico correspondiente a la disolución etanol-agua que estuvo en

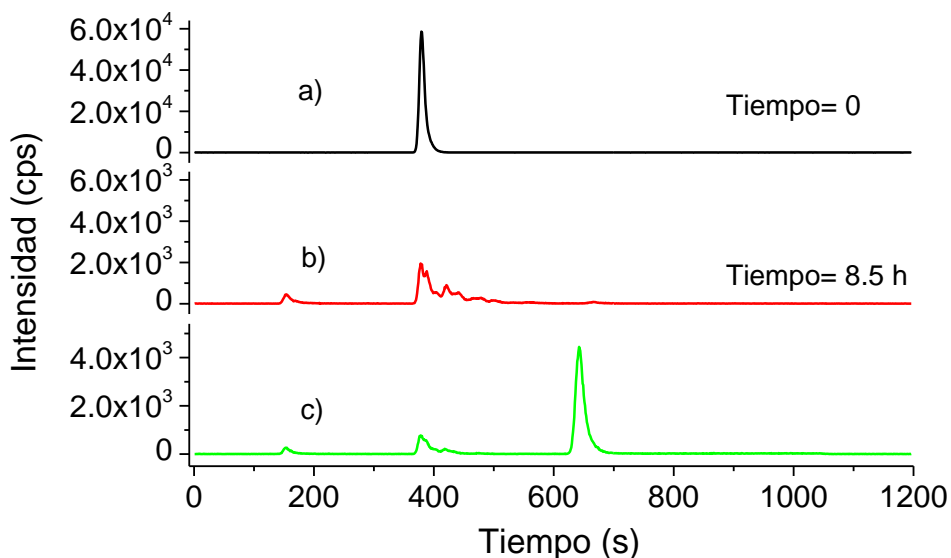


Fig. 4.18 Cromatogramas LC/ICP-MS de las muestras: a) DOTA en disolución acuosa (1 mg L⁻¹), b) DOTA en disolución acuosa después de 8.5 horas de exposición a radiación solar artificial en presencia del composite TiO₂/carbón y c) disolución de desorción mezclada con EDTA.

contacto con el composite TiO₂/carbón usado en el experimento de fotodegradación y a la que además se le adicionó una disolución de EDTA para acomplejar los iones de gadolinio (Gd³⁺) que estuvieran presentes.

4.3.5 Identificación de los productos de fotodegradación.

La fig. 4.19 muestra los cromatogramas obtenidos de cada muestra de DOTA (10 mg L⁻¹) expuesta durante diferentes tiempos a radiación ultravioleta.

Se seleccionó la muestra con 30 minutos de exposición, ya que presentó picos más intensos (4.19 b) de los productos de fotodegradación lo cual facilitó la extracción del espectro de masas. Una vez obtenida la masa de ión molecular sobre los picos a 6.5 < t_R < 8.5 min en el cromatograma de iones totales (TIC, fig. 4.20), por medio del software se generaron, los cromatogramas de iones extraídos (EIC, fig. 4.20 b-d), que muestran picos cromatográficos de los productos de degradación que presentaron la masa indicada en la figura 4.20.

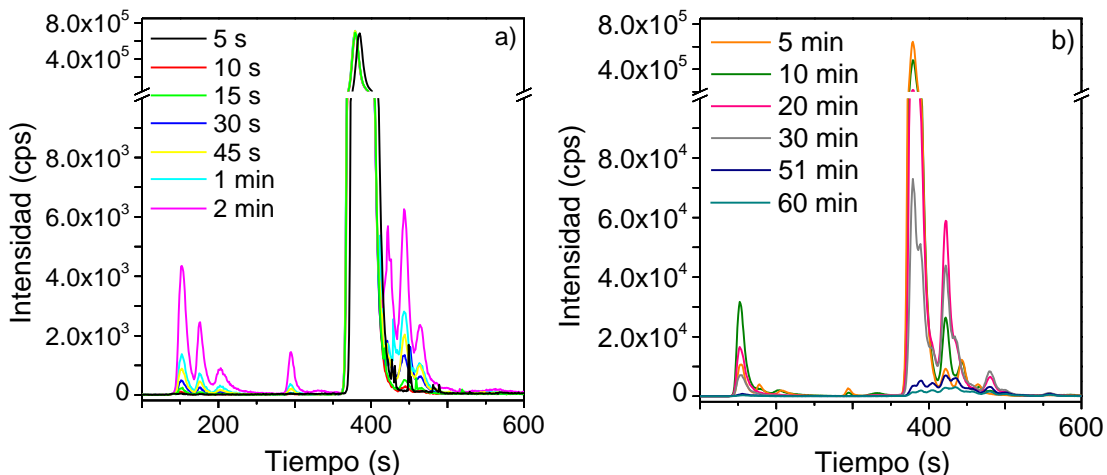


Fig. 4.19 Cromatogramas LC/ICP-MS de la disolución de DOTA (10 mg L^{-1}) expuesta a radiación UV a tiempos: a) cortos y b) medianos de exposición en presencia del composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ (33.33 mg mL^{-1}).

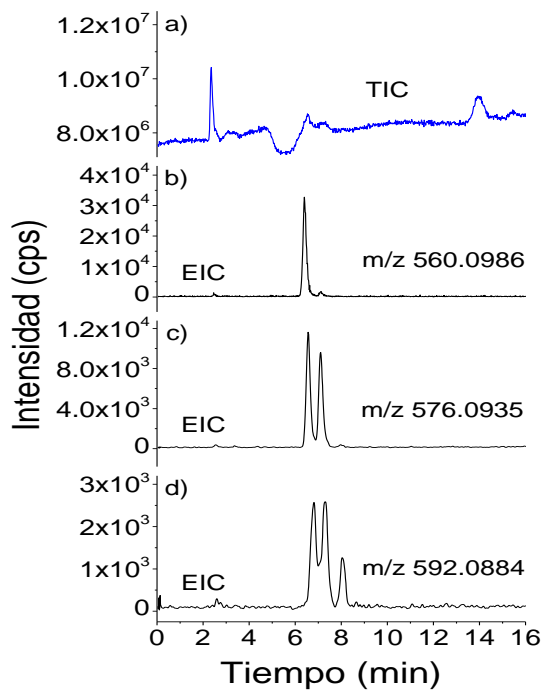
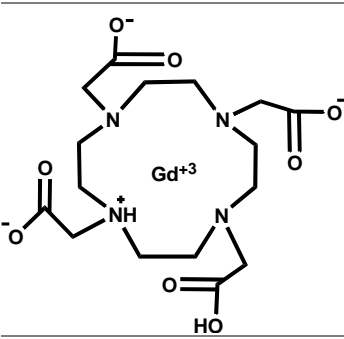
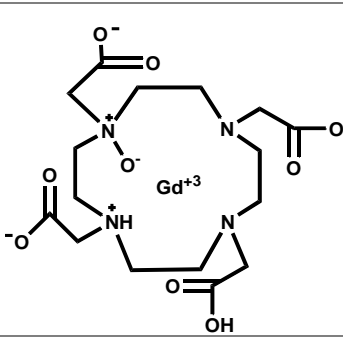
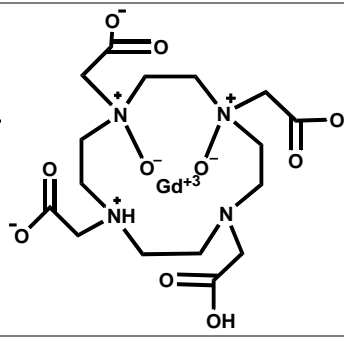


Fig. 4.20 Cromatograma TIC y EIC (LC/QTOF-MS) de la disolución DOTA (10 mg L^{-1}) en contacto con el composite $\text{TiO}_2/\text{carbón}$ expuesta a 30 minutos de radiación ultravioleta.

En la fig. 4.20 b-d, se observan hasta 3 picos con la misma relación masa-carga (m/z) en el cromatograma. Esto quiere decir que pueden existir isómeros, los cuales tienen la misma masa y diferente tiempo de retención. Sin embargo, aún con el incremento de la concentración de DOTA (10 mg L^{-1}), no se pudieron identificar todos los compuestos formados durante la fotodegradación. Finalmente, la tabla 4.7 muestra las estructuras de los posibles productos de la fotodegradación del complejo de gadolinio DOTA basados en las masas y picos cromatográficos obtenidos. En relación con la estructura original de DOTA, los compuestos resultantes son productos del exceso de oxígeno, el cual genera especies reactivas que inicialmente se enlazan a la macromolécula para finalmente destruirla y liberar el ion gadolinio (Gd^{3+}) como se demostró en la sección 4.3.4.

Tabla 4.7 Posibles estructuras formadas durante la fotodegradación del complejo de gadolinio DOTA.

| | | | |
|--|--|---|----------|
|  |  |  | |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{GdN}_4\text{O}_8^+$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{GdN}_4\text{O}_9^+$ | $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{GdN}_4\text{O}_{10}^+$ | |
| $m/z:$ | 560.0986 | 576.0935 | 592.0884 |
| $t_R, 1:$ | 6.4 min | 6.56 min | 6.83 min |
| $t_R, 2:$ | 7.12 min | 7.1 min | 7.3 min |
| $t_R, 3:$ | | 8 min | 8 min |

4.4 Conclusiones.

- El complejo de gadolinio DOTA en disolución acuosa fue fotodegradado totalmente con radiación solar usando TiO_2 fase anatasa.
- El composite TiO_2 /carbón fue capaz de adsorber y desorber el ion gadolinio (Gd^{3+}) una vez que DOTA fue fotodegradado.
- DOTA fue fotodegradado más rápidamente con burbujeo de aire.
- Algunos productos de la transformación fotocatalítica de DOTA corresponden a estructuras oxidadas de DOTA.
- En una matriz de orina sintética, el proceso de fotodegradación de DOTA con el composite TiO_2 /carbón no transcurre y la concentración de creatinina disminuye.
- El composite TiO_2 /carbón preparado (con 6 % de TiO_2) produce una degradación de DOTA (95%) bajo radiación solar artificial y puede separarse de la disolución sin centrifugación.
- La metodología de preparación del composite produjo carbón impregnado con nanopartículas de anatasa en un material con superficie específica.

Bibliografía

- [1] P. Verlicchi, A. Galletti, M. Petrovic, D. Barceló. Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable options. *Journal of Hydrology*. 389, 2010, 416-428.
- [2] NOM-052-SEMARNAT-2005.
- [3] Gadolinium-based MRI contrast agents: Recuperation of gadolinium from urine, Convocatoria CONACyT-BMBF-2013 cooperación bilateral, Protocolo del proyecto (solicitud 206774).
- [4] L. Telgmann, M. Sperling, U. Karst. Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 764, 2013, 1-16.
- [5] M. Cyris. "Behavior of Gadolinium-based diagnostics in water treatment", Instituto de química analítica instrumental de la universidad de Duisburg-Essen, Alemania, Tesis de doctorado, 2013.
- [6] PR Newswire: news distribution, targeting and monitoring, <http://www.prnewswire.com/>, 2015.
- [7] Z. Zou, H. L. Zhang, G. H. Roditi, T. Leiner, W. Kucharczyk, M. R. Prince. Nephrogenic systemic fibrosis, Review of 370 biopsy-confirmed cases. *Journal of the American College of Cardiology: Cardiovascular Imaging*, 4, 2011, 1206-1216.
- [8] F. Rodríguez-Reinoso. Descontaminación ambiental mediante adsorbentes CYTED, Cooperación Iberoamericana, Madrid, España, 2005.
- [9] H. Teng, T. Sheng-Yeh, L. Yeh-Hsu. Activated carbon compendium: Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. H. Marsh, ELSEVIER Ltd., 2001, North Shields, UK.
- [10] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés, Activated carbon compendium: Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. H. Marsch, ELSEVIER Ltd., 2001, North Shields, UK.
- [11] E. J. Bottani, J. Tascón. Adsorption by carbons: Novel carbons adsorbents, ELSEVIER Ltd., Oxford, UK, 2008.
- [12] R. Eller-Kirk, D. Frederick-Othmer. Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology", vol. 22, third edition, Wiley-Interscience, University of Michigan, USA, 1983.

- [13] A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello. Influence of the preparation methods of TiO₂ on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion. *Journal of Physical Chemistry*, 94,1990, 829-832.
- [14] L. Fernández-Velasco. Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO₂-C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa, Oviedo, España, Tesis de doctorado, 2012.
- [15] K. Y. Foo, B. H. Hameed. Decontamination of textile wastewater via TiO₂/activated carbon composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 159, 2010, 130–143.
- [16] J. Matos, J. M. Chovelon, T. Cordero, C. Ferronato. Influence of surface properties of activated carbon on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol degradation. *Open Environmental Engineering Journal*, 2, 2009, 21–29.
- [17] M. Haro, L. F. Velasco, C. O. Ania. Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂. *Journal of Catalysis Science & Technology*, 2, 2012, 2264–2272.
- [18] Y. Tao, C. Y. Wu, D. W. Mazyck. Microwave-assisted preparation of TiO₂/activated carbon composite photocatalyst for removal of methanol in humid air streams. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 2006, 5110–5116.
- [19] J. Zhang, Z. Huang, Y. Xu, F. Kang. Carbon-coated TiO₂ composites for the photocatalytic degradation of low concentration benzene. *Journal of New Carbon Materials*, 26, 2011, 63–70.
- [20] S. X. Liu, X. Y. Chen, X. Chen. A TiO₂/AC composite photocatalyst with high activity and as separation prepare by a hydrothermal method. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 2007, 257–263.
- [21] X. Wang, Z. Hu, Y. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Z. Wen. A novel approach towards high performance composite photocatalyst of TiO₂ deposited on activated carbon. *Journal of Applied Surface Science*, 255, 2009, 3953–3958.
- [22] M. Haro, L. F. Velasco, C. O. Ania. Carbon-mediated photoinduced reactions as a key factor in the photocatalytic performance of C/TiO₂. *Journal of Catalysis Science & Technology*, 2, 2012, 2264–2272.
- [23] M. P. Elizalde-González, E. García-Díaz, S. A. Sabinas-Hernández, Novel preparation of carbón-TiO₂ composites. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 2013, 73-83.

- [24] Secretaría de economía, Dirección general de industrias básicas. Monografía del sector aguacate en México: Situación actual y oportunidades de mercado, http://www.economia.gob.mx/files/Monografia_Aguacate.pdf, 2012.
- [25] L. Kovalova, H. Siegrist, U. von Gunten, J. Eugster, M. Hagenbuch, A. Wittmer, R. Moser, C. S. McArdell. Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. *Journal of Environmental Science and Technology*, 47, 2013, 7899–7908.
- [26] M. Port, J. Marc Idée, C. Medina, C. Robic, M. Sabatou, C. Corot. Efficiency, thermodynamic and kinetic stability of marketed gadolinium chelates and their possible clinical consequences: a critical review. *Journal of BioMetals*, 21, 2008, 469–490.
- [27] R. Qadeer, J. Hanif, M. Saleem, M. Afzal. Adsorption of gadolinium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 159, 1992, 155-165.
- [28] M. G. Lawrence, J. Keller, Y. Poussade. Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants. *Journal of Water Science & Technology*, 61, 2010, 685-692.
- [29] W. Yantasee, G. Fryxell, G. Porter, K. Pattamakomsam, V. Sukawarotwat, W. Chouyyok, V. Koonsiripaiboon, J. Xu, K. Raymond. Novel sorbents for removal of gadolinium-based contrast agents in sorbent dialysis and hemoperfusion: preventive approaches to nephrogenic systemic fibrosis. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 2010, 1-8.
- [30] M. P. Elizalde González, E. García Díaz. Diseño experimental para la optimización de la adsorción de complejos de Gd por carbón, reporte interno, proyecto PROALMEX-CONACYT, 2014.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by powders and porous solids, Academic press, Oxford, UK, 1999.
- [32] S. J. Gregg, K. S. W. Sing. Adsorption, surface area and porosity, Academic press, second edition, London, UK, 1982.
- [33] D. F. Putnam, E. C. Thomas. Recovery of potable water from human urine. Douglas paper 4277. *Aerospace Medicine*. July 1969.
- [34] <http://www.synthetic-urine.de/es.html>
- [35] <http://www.chemicalize.org/>

- [36] S. Goswami, S. Jana, A. Hazra, H-K. Fun, S. Anjum, A. ur-Rahman. Recognition of creatinine by weak aromatic acids in solid phase along with their supramolecular network. *Journal of Crystal Engineering Communication*, 8, 2006, 712-718.
- [37] Z. Ji-Jun, S. Guo-Sheng, W. Zhi-Gang, H. Jun, F. Hai-Ping. Adsorption of sodium ions and hydrated sodium ions on a hydrophobic graphite surface via cation- π interactions. *Journal of Chinese Physics B*, 20, 2011, 068101-1- 068101-6.
- [38] U. Constantino, D. Pitea, G. Moro, G. A. A. Saraciano, A. Villa. Conformational behaviour determines the low-relaxivity state of a conditional MRI contrast agent. *Journal of Physical Chemistry*, 11, 2009, 3943-3950.
- [39] S. Bernès, M. M. Dávila Jiménez, M. P. Elizalde González, S. Jiménez Sandoval, M. C. Rivera Morales, C. Vázquez López. Validating the use of Carbo-pack C for chromatographic studies: morphological, crystallographic, spectroscopic and adsorption characterization. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 85, 2004, 347-352.
- [40] M. B. Soares Forte, M. Antonio Mazutti, F. Maugeri Filho, M. Isabel Rodrigues. Comparative studies on parametric sensitivity analyses using conventional and factorial design methodologies: mathematical modelling of clavulanic acid adsorption on zeolites. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 87, 2012, 1715–1722.
- [41] A. Bermúdez Couso, D. Fernández Calviño, I. Rodríguez Salgado, J. C. Nóvoa Muñoz, M. Arias Estévez. Comparison of batch, stirred flow chamber, and column experiments to study adsorption, desorption and transport of carbofuran within two acidic soils. *Chemosphere*, 88, 2012, 106–112.
- [42] F. Ferrero. Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption. *Journal of Clean Technologies Environmental Policy*, 17, 2015, 1907-1915.
- [43] R. Sellappan, J. Zhu, H. Fredriksson, R. S. Martins, M. Zäch, D. Chakarov. Preparation and characterization of TiO₂/carbon composite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 335, 2011, 136-144.
- [44] M. J. Jung, J. Sun Im, K. Palanivelu, T. Kim, Y. S. Lee. Photocatalytic degradation of Procion blue dye in aqueous solution by a TiO₂-Carbon nano-composite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 2010, 297–302.

[45] C. M. Antonio Cisneros, M. M. Dávila Jiménez, M. P. Elizalde González, E. García Díaz. Photoproducts of carminic acid formed by a composite from *Manihot dulcis* waste. *Journal of Food Chemistry*, 173, 2015, 725-732.

[46] C. E. Ekuma, D. Bagayoko. Ab-initio Electronic and Structural Properties of Rutile Titanium Dioxide. *Japanese Journal of applied Physics*, 50, 2011, 101103-1-101103-7

Anexos

Anexo A1: Reactivos utilizados para la realización de la tesis

| Reactivo | Marca | Características |
|--------------------------------------|--------------------------|---|
| Acetonitrilo | Honeywell | Disolvente orgánico grado HPLC |
| Ácido fosfórico | J.T. Baker | Concentración de 85.0 – 87.0 % |
| Ácido nítrico | J.T. Baker | Concentración de 65.5 % |
| Ácido sulfúrico | Reactivos químicos Meyer | Concentración de 98.3 % |
| Cloruro de sodio | Sigma-Aldrich | Calidad Premium, ensayo 99.0 – 100 % |
| Cloruro de sodio | PISA | Solución inyectable, contiene 154 meq de Cloruros y 154 meq de Sodio |
| Creatinina | Sigma-Aldrich | Grado anhidro, ensayo ≥ 98 % |
| Dióxido de titanio | ABCR | Fase rutilo 99.99 % |
| Dióxido de titanio | Sigma-Aldrich | Fase anatasa 99.7 %, tamaño de partícula <25 nm, |
| Dióxido de titanio, PC-105 | Cristal ACTIV™ | Fase anatasa 95 %, superficie específica 90 m ² g ⁻¹ |
| Dióxido de titanio, KronoClean® 7000 | Kronos | Fase anatasa >87.5 %, superficie específica >225 m ² g ⁻¹ |
| EDTA | Sigma-Aldrich | Para complejometría, ≤ 99.0 % |
| Etanol | J.B. Baker | Disolvente orgánico grado HPLC |
| gadolinio-DOTA, DOTAREM® | GUERBET | Solución inyectable de gadoterato de meglumina Gd-DOTA con concentración de 0.5 mmol/mL |
| Ion férrico | HACH | Disolución que contiene: ácido perclórico, agua desmineralizada y perclorato férrico. |
| Metanol | Honeywell | Disolvente orgánico grado HPLC |
| Orina sintética | Synthetic Urine® | Producto utilizado tanto en el ámbito médico y farmacéutico como en el sector químico |
| Tiocianato mercúrico | HACH | Disolución que contiene: alcohol metílico y tiocianato mercúrico |
| Urea | Sigma-Aldrich | Grado biología molecular, pureza ≥ 98 % |

Anexo A2: Equipos utilizados para la realización de la tesis

| Instrumento / equipo | Marca | Modelo |
|--|--------------------------|---------------------|
| Agitador orbital horizontal | IKA | HS 260 |
| Analizador textural | Quantachrome Instruments | Autosorb-1 |
| Centrífuga | Eppendorf | 5415 D |
| Detector de arreglo de diodos | Beckman | System Gold 168 |
| Detector ICP/MS octopolo | Agilent | Serie 7500 |
| Detector ICP/MS triple cuadrupolo | Agilent | Serie 8800 |
| Detector Q-TOF/MS | Agilent | Serie 6520 |
| Detector Q-TOF/MS | Agilent | Serie 6530 |
| Digestor ultravioleta | Metrohm | 705 |
| Equipo de radiación solar artificial, cámara de pruebas de Xenón | Q-lab | Q-sun Xe-1 |
| Espectrofotómetro Infrarrojo con transformada de Fourier | Thermo Scientific | Nicolet 6700 |
| Espectrofotómetro UV-vis | Beckman | DU 7500 |
| Espectrofotómetro UV-vis | HACH | DR 5000 |
| Flamómetro | Corning | 410 |
| Horno para carbonización | MTI Corporation | GSL 1100X |
| Cromatógrafo HPLC | Beckman | System Gold 126 |
| Cromatógrafo HPLC | Agilent | Serie 1200 Infinity |
| Tamizadora analítica | Retsch | AS 200 |
| Tamiz tamaño 1.7 mm, de acuerdo a norma ISO 565 e ISO 3310-1 | W.S. Tyler | Malla 12 |
| Tamiz tamaño 1.18 mm, de acuerdo a norma ASTM E-11 e ISO 3310-1 | Cole-Parmer® | Malla 16 |
| Tamiz tamaño 1 mm, de acuerdo a norma ASTM E-11 e ISO 3310-1 | Cole-Parmer® | Malla 18 |
| Titulador automático | Metrohm | 809 Titrande |
| Cromatógrafo UHPLC | Agilent | Serie 1290 Infinity |

Anexo A3: Parámetros de los métodos cromatográficos

A3.1 Método **UMARIO**, equipo: HPLC System Gold marca Beckman.

- Columna: Cogent bidentate C-18 25 x 4.6 mm
- Tiempo de análisis: 7 min
- Volumen de inyección: 20 µL
- Longitud de onda
 - Canal A: 225 nm
 - Canal B: 254 nm
- Lavado de aguja: sí
- Termostato: 25 °C
- Flujo: 1.000 mL/min
- Régimen: Isocrático
 - A: 100 % H₂O
 - B: 0 %

A3.2 Método **CMARIO**, equipo HPLC System Gold marca Beckman.

- Columna: Zorbax eclipse plus C-18 100 x 4.6 mm
 - Tiempo de análisis: 3 min
 - Volumen de inyección: 5 µL
 - Longitud de onda
 - Canal A: 236 nm
 - Canal B: 254 nm
 - Lavado de aguja: sí
 - Termostato: 25 °C
 - Flujo: 1.000 mL/min
 - Régimen: Isocrático
 - A: 95 % H₂O pH: 3.2
 - B: 5 % ACN
-

A3.3 Método **DOTA.m**, equipo HPLC serie 1200 Infinity acoplado a Q-TOF LC/MS 6520.

Columna

- Spherisorb S5 phenyl, Cartridge 15 x 4.6 mm

Bomba binaria

- Flujo: 1.000 mL/min
- Límite de alta presión: 400 bar
- Máximo flujo de rampa ascendente: 100.000 mL/min²
- Máximo flujo de rampa descendente: 100.000 mL/min²
- Compresibilidad A: 50 (*10e-6/bar)
- Compresibilidad B: 115 (*10e-6/bar)
- Tiempo de parada: 4.00 min
- Modo de tiempo posterior: apagado
- Régimen: Isocrático
 - A: 50 % H₂O
 - B: 50 % Acetonitrilo + 0.1 % Ac. Fórmico

Muestreador

- Volumen de inyección: 1 µL (Inyección con lavado de aguja)
- Lavado de aguja:
 - Modo: Puerto de lavado
 - Tiempo: 20 s
- Tiempo de parada: bomba/sin límite
- Tiempo posterior: apagado
- Auxiliar
 - Velocidad: 200 µL/min
 - Velocidad de expulsión: 200 µL/min
 - Posición: -0.3 mm
 - Tiempo de equilibrio: 0
 - Factor de salida del lavado de muestra: 5 veces el vol. de inyección.
- Termostato: Como la configuración actual
- Habilitar análisis: Como la configuración actual

Espectrofotómetro de masas TOF/Q-TOF

- Fuente iónica: Dual ESI
- Archivo de afinado: Autotune.tun
- Modo adquisición MS1:
 - Intervalo mínimo (m/z): 100
 - Intervalo máximo (m/z): 700
 - Velocidad de barrido (espectro/s): 1.41
- Parámetros de la fuente:
 - Temperatura del gas: 350 °C
 - Flujo de gas: 5 L/min
 - Nebulizador: 30 psig
 - Número de segmento de escaneo: 1
 - Polaridad iónica: negativa
- Parámetro del origen de escaneo:
 - Voltaje del capilar: 3500
 - Fragmentador: 175
 - Espumadera 1: 65
- Cromatogramas:
 - Tipo de cromatograma: TIC
 - Etiqueta: TIC
 - Desajuste: 15

Intervalo-Y: 10000000

A3.4 Método **ORDOTA.m**, equipo HPLC serie 1200 Infinity acoplado a Q-TOF LC/MS 6520.

Columna

- Spherisorb S5 phenyl, Cartridge 15 x 4.6 mm
- Bomba binaria
- Flujo: 1.000 mL/min
- Límite de alta presión: 400 bar
- Máximo flujo de rampa ascendente: 100.000 mL/min²
- Máximo flujo de rampa descendente: 100.000 mL/min²
- Compresibilidad A: 50 (*10e-6/bar)
- Compresibilidad B: 115 (*10e-6/bar)
- Tiempo de parada: 7.00 min
- Modo de tiempo posterior: apagado
- Régimen: isocrático
 - A: 90 % H₂O
 - B: 10 % Metanol + 0.1 % Ac. Fórmico

Muestreador

- Volumen de inyección: 10 µL (Inyección con lavado de aguja)
- Lavado de aguja:
 - Modo: Puerto de lavado
 - Tiempo: 20 s
- Tiempo de parada: bomba/sin límite
- Tiempo posterior: apagado
- Auxiliar
 - Velocidad: 200 µL/min
 - Velocidad de expulsión: 200 µL/min
 - Posición: -0.3 mm
 - Tiempo de equilibrio: 0
 - Factor de salida del lavado de muestra: 5 veces el volumen de inyección
- Termostato: Como la configuración actual
- Habilitar análisis: Como la configuración actual

Espectrofotómetro de masas TOF/Q-TOF

Fuente iónica: Dual ESI

- Archivo de afinado: Autotune.tun
- Modo adquisición MS1:
 - Intervalo mínimo (m/z): 100
 - Intervalo máximo (m/z): 700
 - Velocidad de barrido (espectro/s): 1.41
- Parámetros de la fuente:
 - Temperatura del gas: 350 °C
 - Flujo de gas: 5 L/min
 - Nebulizador: 30 psig
 - Número de segmento de escaneo: 1
 - Polaridad iónica: negativa
- Parámetro del origen de escaneo:
 - Voltaje del capilar: 3500
 - Fragmentador: 175
 - Espumadera 1: 65
- Cromatogramas:
 - Tipo de cromatograma: TIC
 - Etiqueta: TIC
 - Desajuste: 15

Intervalo-Y: 10000000

A3.5 Método GD20_LC1.M y 150527_Gd_20min_AS23HC, equipo HPLC serie 1200 Infinity acoplado a ICP/MS serie 7500 marca Agilent y UHPLC serie 1200 Infinity acoplado a Q-TOF LC/MS 6530 e ICP/MS Triple Cuadrupolo 8800 marca Agilent

Columna

Dionex IonPac AS23 intercambio-Aniónico 250 x 4 mm

Bomba binaria

- Flujo: 1.000 mL/min
 - Límite de alta presión: 400 bar
- Máximo flujo de rampa ascendente: 100.000 mL/min²
- Máximo flujo de rampa descendente: 100.000 mL/min²
- Compresibilidad A: 45 (*10e-6/bar)
- Compresibilidad B: 75 (*10e-6/bar)
- Tiempo de parada: 20.00 min
- Modo de tiempo posterior: apagado
- Régimen: gradiente
 - A: H₂O
 - B: CH₃COONH₄ 500 mM
 - 0.00 min. Cambiar composición de solventes a composición: A: 99.0 %
B: 1.0 %
 - 15.00 min. Cambiar composición de solventes a composición: A: 90.0 %
B: 10.0 %
 - 15.10 min. Cambiar composición de solventes a composición: A: 99.0 %
B: 1.0 %
 - 20.00 min. Cambiar composición de solventes a composición: A: 99.0 %
B: 1.0 %

Muestreador

- Volumen de inyección: 20 µL (Inyección con lavado de aguja)
- Lavado de aguja:
- Modo: Puerto de lavado
- Tiempo: 3 s
- Tiempo de parada: bomba/sin límite
- Tiempo posterior: apagado
- Auxiliar
- Velocidad: 200 µL/min
- Velocidad de expulsión: 400 µL/min
- Posición: -0.3 mm
- Tiempo de equilibrio: 2 s
- Factor de salida del lavado de muestra: 5 veces el volumen de inyección
- Termostato: Como la configuración actual
- Habilitar análisis: Como la configuración actual

Espectrofotómetro de masas TOF/Q-TOF

- Fuente iónica: AJS ESI
 - Umbral de absorbancia MS: 200
 - Umbral de absorbancia MS/MS: 5
 - Archivo de afinado: Autotune.tun
 - Polaridad rápida: N/A
 - Umbral de MS rel. (%): 0.010
 - Umbral de MS/MS rel. (%): 0.010
 - Modo adquisición MS1:
 - Intervalo mínimo (m/z): 50
 - Intervalo máximo (m/z): 700
 - Velocidad de barrido (espectro/s): 1.02
 - Parámetros de la fuente:
-

Anexo A3.5 (continuación)

- Temperatura del gas: 350 °C
- Flujo de gas: 10 L/min
- Nebulizador: 20 psig
- Temperatura del gas de la envoltura: 350
- Flujo de gas de la envoltura: 12
- Número de segmento de escaneo: 1
- Polaridad iónica: positiva
- Energía de colisión: 0
- Parámetro del origen de escaneo:
 - Voltaje del capilar: 3500
 - Voltaje de la boquilla: 0
 - Fragmentador: 200
 - Espumadera 1: 70
 - Pico RF octopolar: 750
- Habilitar referencia másica: Inhabilitado
- Cromatogramas:
 - Tipo de cromatograma: TIC
 - Etiqueta: DOTA
 - Desajuste: 15

Intervalo-Y: 10000000

Anexo A4: Adsorbentes carbonáceos producidos

| Nomenclatura | Tratamiento |
|---------------------|---|
| MGA | Hueso de aguacate carbonizado a una $T_{\max.} = 900^{\circ}\text{C}$. |
| MGA-W | Hueso de aguacate hidratado en higrostató y carbonizado a 900°C . |
| MGA-10P | Hueso de aguacate activado con 10% de H_3PO_4 y carbonizado a 900°C . |
| MGA-25P | Hueso de aguacate activado con 25% de H_3PO_4 y carbonizado a 900°C . |
| MGA-10P-N | Hueso de aguacate activado con 10% de H_3PO_4 , carbonizado a una 900°C y oxidado con HNO_3 2N a 300°C . |
| MGA-25P-N | Hueso de aguacate activado con 25% de H_3PO_4 , carbonizado a 900°C y oxidado con HNO_3 2N a 300°C . |

Anexo A5: Parámetros del programa del titulador Metrohm para la determinación de grupos funcionales ácidos.

| Determinación de grupos funcionales ácidos | |
|---|----------------------------------|
| Análisis de blanco | Análisis de muestra |
| Pausa en el arranque: 1200 s | Pausa: 7200 s |
| Tiempo de espera: 1 s | Tiempo de espera: 1 s |
| Densidad de puntos: 1 | Densidad de puntos:1 |
| Incremento mínimo: 20 μ L | Incremento mínimo: 2 μ L |
| Incremento máximo: 400 μ L | Incremento máximo: 200 μ L |
| Vel. de dosificación: 0.5 mL/min | Vel. de dosificación: 0.5 mL/min |
| Deriva valor medido: 3 mV/min | Deriva valor medido: 3 mV/min |
| Tiempo de espera de titulación: 30 s | Tiempo de espera: 60 s |
| Tiempo máximo de titulación: 600 s | Tiempo máximo: 600 s |
| Volumen de parada: 20 mL | Volumen de parada: 21 mL |
| pH de parada: 11 | pH de parada: 11 |

Anexo A6: Procedimiento para la determinación de los grupos funcionales ácidos mediante el programa "pkacalc.xls".

1. Abrir el archivo, habilitando los macros.
2. Abrir el menú MACROS/VER MACROS de la barra de herramientas VISTA y seleccionar el macro START 0.
3. Seguir las instrucciones del macro con los siguientes parámetros:
 - a. El pKa máximo y mínimo deben ser iguales a los puntos iniciales y finales de la curva de titulación.
 - b. No mover ningún parámetro en el menú "degree of smoothing".
 - c. Indicar que los resultados se agregan en la columna G.
 - d. Posteriormente, la gráfica "Proton Binding Curve" debe mostrar la curva de ajuste (en rojo) de los datos experimentales.
 - e. Una vez realizado los cálculos, las ventanas de la derecha se actualizarán. Seleccionar el mejor grado de suavizado en la gráfica titulada "Series of pKa distribution".
4. Seleccionar el macro START2 del menú VISTA e ingresar el grado de suavizado seleccionado. Una vez realizado este paso, se genera la distribución de grupos funcionales ácidos (pK distribution, celda Q13).
5. Para integrar las distribuciones y generar la tabla de datos, agregar los intervalos de integración en las columnas Q3 y R3.
6. Ejecutar el macro "peak_int" del menú vista. La columna S representa el área bajo la curva, que es proporcional a la concentración de dicho grupo funcional en la muestra. La columna T es el centro del pico, equivalente al pKa promedio del grupo funcional.
7. Finalmente, copiar las columnas L y M que representan la distribución de grupos funcionales y la tabla de integración (Q a T).