



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE QUÍMICA – ICUAP

**PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA EL
TRATAMIENTO DE GADOTERATO DE
MEGLUMINA**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:
**DOCTORA EN CIENCIAS QUÍMICAS
(QUÍMICA INORGÁNICA)**

PRESENTA:

M. C. Q. EDITH ALEJANDRA ALVAREZ AGUIÑAGA

DIRECTORAS:

DRA. MARÍA DE LA PAZ ELIZALDE GONZÁLEZ

DRA. LIDIA ESMERALDA GARCÍA DÍAZ

PUEBLA, MÉXICO

AGOSTO 2023

Gracias por persistir y resistir...

Ir y quedarse

IR Y QUEDARSE, Y CON QUEDAR PARTIRSE,

partir sin alma, y ir con alma ajena,

oír la dulce voz de una sirena

y no poder del árbol desasirse;

arder como la vela y consumirse,

haciendo torres sobre tierna arena;

caer de un cielo, y ser demonio en pena,

y de serlo jamás arrepentirse;

hablar entre las mudas soledades,

pedir prestada sobre fe paciencia,

y lo que es temporal llamar eterno;

creer sospechas y negar verdades,

es lo que llaman en el mundo ausencia,

fuego en el alma, y en la vida infierno.

Lope de Vega

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la comisión revisora y miembros del jurado

- | | |
|---|------------------------------------|
| 1. Dra. Yasmi Reyes Ortega | CQ-ICUAP |
| 2. Dra. María Josefina Robles Águila | CIDS-ICUAP |
| 3. Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama, | FCQ BUAP |
| 4. Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago | Universidad Autónoma de Nuevo León |
| 5. Dr. Felipe Córdova Lozano | Universidad de las Américas Puebla |
| 6. Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández | IFUAP BUAP |

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

Al CONAHCyT (México) por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado (Registro: 732898).

A todos los integrantes del cuerpo académico “Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencia de Materiales” por sus valiosas contribuciones en los coloquios internos.

A los integrantes de mi comité tutorial, por sus invaluable aportaciones en las evaluaciones semestrales.

A la Dra. María de la Paz Elizalde González, por su dedicación, paciencia, tiempo y esfuerzo durante el desarrollo de este trabajo, así como sus consejos y apoyo en el ámbito académico y sobre todo personal.

A la Dra. Lidia Esmeralda García Díaz por su dedicación, esfuerzo y asesoría para la culminación exitosa de esta investigación.

Al IFUAP, al CIDS, a la UDLAP y al Department of Radiation Science and Technology (Delft University of Technology) por su apoyo en la caracterización de materiales.

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

COMUNICACIONES DERIVADAS

- Preparación de materiales composites para la recuperación de gadolinio. XXIV Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla México. Noviembre 2019.
- Preparación de materiales composites para la recuperación de gadolinio. XXV Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla México. Noviembre 2020.
- Preparación de materiales composites para la recuperación de gadolinio. XXVI Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla México. Noviembre 2021.
- UV-light-driven conversion of gadoterate meglumine: Insight into the photocatalyst's influence on conversion pathway, transformation products, and release of toxic ionic gadolinium. *Catalysis Communications* 172 (2022) 106544 (<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106544>). Octubre 2022.
- Photocatalysis of Dotarem: Assessing the effect of the photocatalyst on the conversion pathway. 5th Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies (CIPOA). Cusco, Perú. Noviembre 2022.

RESUMEN

Los complejos de gadolinio son los agentes de contraste más utilizados en estudios de imagenología por resonancia magnética. Estos compuestos son excretados a través de la orina y conducidos al drenaje donde pueden sufrir una desquelación o transmetalación y en ambos casos se libera el ion gadolinio, que es altamente tóxico. Sin embargo, en forma coordinada o iónica estas sustancias representan un contaminante emergente de los cuerpos de agua. El objetivo de esta tesis fue preparar un composito $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ y un carbón estampado para estudiar sus propiedades fotocatalíticas y adsorbentes, con la finalidad de separar y recuperar gadolinio trivalente en disolución acuosa y orina natural. Los materiales se caracterizaron morfológica, estructural, composicional, cristalográfica, textural y fisicoquímicamente. El monitoreo de la concentración de Dotarem y la identificación de productos de transformación se realizó mediante HPLC- QqQ-ToF-MS.

ABSTRACT

Gadolinium complexes are the most widely used contrast agents in magnetic resonance imaging studies. These compounds are excreted in the urine and led into the drain. Here, gadolinium complexes can undergo dechelation or transmetallation and in both cases, the gadolinium ion is released, which is highly toxic. However, in coordinated or ionic state these substances are emerging pollutants of water. This thesis aimed to prepare a $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ composite and an imprinted carbon to study their photocatalytic and adsorptive properties to separate and recover ionic gadolinium in an aqueous solution and human urine. The materials were characterized morphologically, structurally, compositionally, crystallographically, texturally, and physicochemically. The monitoring of Dotarem concentration and the identification of transformation products was carried out using HPLC-QqQ-ToF-MS.

ABREVIATURAS

AOP	Procesos de oxidación avanzada
ATR	Reflectancia total atenuada
BF	Campo claro
BS	Electrones retrodispersados
CB	Banda de conducción
CE	Contaminante emergente
CV	Banda de valencia
DAD	Detector de arreglo de diodos
DOTA	1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacetato
DTG	Termogravimétrica diferencial
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
EDX	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva
EIC	Extracto del cromatograma de iones
EMA	Agencia Europea de Medicamentos
ESI	Fuente de ionización de electrospray
FE	Fase estacionaria
FDA	Administración de Alimentos y Medicamentos
FM	Fase móvil
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GBCAs	Agentes de contraste basados en gadolinio
GoF	Bondad del ajuste
HILIC	Cromatografía de líquidos de interacciones hidrofílicas
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia
ICP-MS	Espectrometría de masas acoplada inductivamente a plasma
IS	Cambio isomérico
LD	Límite de detección
MRI	Imagenología de resonancia magnética
MWD	Detector de longitud de onda múltiple
MS-ICP	Detector de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
PTFE	Politetrafluoroetileno
QqQ-ToF-MS	Detector de espectrometría de masas de triple cuadrupolo con tubo de tiempo de vuelo
QS	División del cuadrupolo
REC	Capacidad real de intercambio
ROS	Especies reactivas de oxígeno
RS	Especies reactivas
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SPM	Superparamagnética

SS	Tamaño de apertura
STEM	Microscopía electrónica de transmisión con barrido
TBO	Terbutóxido de titanio
TEC	Capacidad teórica de intercambio
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS	Tetraetoxisilano
TGA	Análisis termogravimétrico
TIC	Cromatograma de iones totales
TPs	Productos de transformación
UVC	Luz ultravioleta tipo C
UV-vis	Ultravioleta visible
WD	Distancia de trabajo
WDXRF	Fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda
XRD	Difracción de rayos X

NOMENCLATURA

C	concentración
C_0	concentración inicial
e^-	electrón
Gd_{ant}	gadolinio antropogénico
h^+	hueco
I_D/I_G	relación de intensidad de picos
k	constante de velocidad
K_d	coeficiente de distribución
$\log K$	constante de estabilidad termodinámica
m	masa
n_0	cantidad inicial adsorbida
n_{eq}	cantidad adsorbida en el equilibrio
$n_{eq, calc}$	cantidad adsorbida en el equilibrio calculada
$n_{eq, exp}$	cantidad adsorbida en el equilibrio experimental
n_m	cantidad máxima adsorbida
n_t	cantidad adsorbida en el tiempo t
p	peso
p/p^0	presión relativa
pH_{pzc}	pH de punto de carga cero
R^2	coeficiente de correlación
R_{exp}	factor del valor esperado
R_{WP}	factor del patrón ponderado
r_p	radio promedio de poro
rpm	revoluciones por minuto
S_{BET}	superficie específica
t	tiempo
t_R	tiempo de retención
ua	unidades arbitrarias
V	volumen adsorbido
v	volumen
V_p	volumen total de poro
Γ	ancho de línea
β	parámetro de heterogeneidad
λ	longitud de onda
v	número de onda
χ^2	distribución de probabilidad

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
1.1	Propiedades fisicoquímicas del Dotarem.	3
1.2	Características y propiedades de GBCAs aprobados por la EMA y/o la FDA.	5
2.1	Composición molar hipotética de los compositos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.	13
2.2	Composición química superficial de TF determinada mediante SEM-EDX.	19
2.3	Parámetros cristalográficos del composito TF determinados mediante refinamiento Rietveld.	20
2.4	Parámetros del ajuste de los espectros Mössbauer del composito TF analizadas a -153 y 27 °C.	23
2.5	Parámetros texturales de Fe_3O_4 , TiO_2 y TF.	24
2.6	Parámetros cinéticos de la descomposición fotocatalítica de Dotarem en ausencia y presencia de diferentes materiales.	25
2.7	Datos cromatográficos y espectrométricos de los compuestos identificados mediante HPLC-ESI(+)-QToF-MS como productos del Dotarem después de 30, 60, 90, 120 o 240 min de reacción a 254 nm.	29
3.1	Concentración de Dotarem en las disoluciones de impregnación del café.	53
3.2	Disoluciones empleadas en la preparación del segundo lote de carbones.	55
3.3	Disoluciones empleadas en la preparación del tercer lote de carbones.	55
3.4	Composición elemental de los residuos de café obtenida por XRF.	60
3.5	Zonas características de la descomposición térmica de los componentes de los materiales lignocelulósicos.	62
3.6	Extraíbles y rendimiento de los adsorbentes carbonáceos producidos.	65
3.7	Concentración de gadolinio en los adsorbentes del primer lote determinada por ICP-MS.	68
3.8	Parámetros texturales de los carbones del primer lote.	70
3.9	Rendimiento de carbonización de los adsorbentes producidos en el segundo lote.	70
3.10	Composición de la matriz de orina sintética Synthetic urine®.	71
3.11	Composición elemental de los carbones obtenidos en el segundo lote obtenida mediante EDX.	73
3.12	Reflexiones representativas del óxido de gadolinio (COD-1562999).	77
3.13	Características de la orina humana utilizada en los experimentos de adsorción.	78
3.14	Parámetros cinéticos de adsorción de creatinina y urea sobre una toba zeolítica natural.	80
A1	Reactivos utilizados en los experimentos de esta tesis.	83
B1	Equipos utilizados durante el desarrollo de esta investigación.	84
D1	Etapas de transferencia de calor durante la carbonización de residuos de café.	87
D2	Parámetros de escalamiento para la carbonización de residuos de café.	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
2.1	Imágenes (A) SE-SEM, (B) BS-SEM y (C) BF--TEM de TF. (D) Histograma de la distribución del área de las partículas de TiO ₂ que conforman TF.	17
2.2	(A-C) Imágenes SE-SEM del fotocatalizador TF. El recuadro verde indica la zona donde se realizó el análisis EDX.	18
2.3	Imagen SE-SEM y mapeo elemental del compuesto TF.	19
2.4	Patrón de difracción de rayos X de TF mostrando la diferencia entre los datos experimentales y los patrones calculados mediante refinamiento Rietveld.	20
2.5	Recuperación de TF suspendido en agua utilizando un imán comercial.	20
2.6	Espectros Mössbauer del compuesto TiO ₂ /γ-Fe ₂ O ₃ .TFnc: muestra no calcinada, TF muestra calcinada a 500 °C.	22
2.7	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ y el compuesto TF determinadas a -196 °C.	23
2.8	Curvas cinéticas de la fotólisis y la fotocatalisis de Dotarem.	25
2.9	Diagrama de especiación del gadoterato de meglumina	26
2.10	Cromatogramas HPLC-ESI(+)-QToF-MS de una disolución de Dotarem (A) antes y después de 240 min de irradiación UVC y (B) después de 240 min de irradiación UVC en presencia del TiO ₂ .	37
2.11	Espectro UV-vis de la lámpara utilizada en los experimentos de fotodegradación de Dotarem.	39
2.12	Espectro de masas de la amina terciaria (C ₃₆ H ₇₉ N ₁₂ ⁺) y sus principales fragmentos.	41
2.13	TiO ₂ (A) después de ser usado en la fotocatalisis de Dotarem y (B) después de secarse en atmósfera de aire	42
2.14	Ruta general de conversión del Dotarem inducida por luz UVC en ausencia y presencia de diferentes fotocatalizadores	45
3.1	Espectro de transmitancia en la región infrarroja de los residuos de café obtenido por ATR.	61
3.2	Curvas TG y DTG de residuos de café y sílice saturada con agua e impregnados con 2.5 g L ⁻¹ de Dotarem.	62
3.3	Composición elemental de residuos de café secos y residuos impregnados con Dotarem previamente deshidratados o higrostatizados.	63
3.4	Composición elemental de residuos de café y residuos de café impregnados con Dotarem durante diferente tiempo de contacto.	64
3.5	Espectros de transmitancia en la región infrarroja de los carbones del Lote 1 obtenidos por ATR.	66
3.6	Composición elemental del carbón C-2.5 obtenida mediante XRF.	67
3.7	Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno por los carbones del primer lote lavados con HCl y HNO ₃ determinadas a -196 °C.	69
3.8	Imágenes SEM del Segundo lote de carbones de café.	72

3.9	Isotermas de adsorción–desorción de N ₂ sobre los carbones de café del segundo lote determinadas a –196 °C.	74
3.10	Espectros Raman del segundo lote de carbones de café lavados con HNO ₃ o con mezcla etanol–agua.	75
3.11	(A) Curva de titulación potenciométrica de CCW, determinada a 21 °C mediante titulación dinámica. (B) Patrón de difracción de Rayos X de CCW, CI y Gd ₂ O ₃ .	77
3.12	Curvas cinéticas de adsorción de 20 mmol L ⁻¹ de creatinina y de urea sobre una toba zeolítica natural.	79
3.13	Histogramas de la adsorción de Gd ³⁺ sobre distintos materiales en disolución acuosa y matriz de orina humana.	81

ÍNDICE

	Página
Resumen	I
Abreviaturas	II
Nomenclatura	IV
Índice de tablas	V
Índice de figuras	VI
Índice	VIII
CAPÍTULO I.- GENERALIDADES	
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo general	3
1.2.2 Objetivos específicos	3
1.3 Marco teórico	4
1.3.1 Agentes de contraste basados en gadolinio	4
1.3.2 Materiales compositos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	6
1.3.3 Carbón estampado	6
1.4 Justificación	7
1.5 Hipótesis	8
1.6 Diagrama general de la tesis	9
CAPÍTULO II.- FOTOCONVERSIÓN DE DOTAREM USANDO EL COMPOSITO $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Y SUS PRECURSORES	
2.1 Antecedentes	10
2.2 Metodología	12
2.2.1 Preparación de los compositos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	12
2.2.2 Caracterización de los compositos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sus precursores	13
2.2.3 Fotoconversión de Dotarem por los compositos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sus precursores	15
2.2.4 Método cromatográfico para la cuantificación de Dotarem	15
2.2.5 Método cromatográfico para la identificación de los productos de la fotoconversión de Dotarem	16
2.3 Resultados y discusión	16
2.3.1 Morfología, composición química, estructura y textura del composito $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	17
2.3.2 Cinética de fotoconversión de Dotarem	24
2.3.3 Identificación de productos de transformación de Dotarem	26
2.3.4 Mecanismo de fotoconversión de Dotarem	37
2.3.5 Reducción de la titania durante la conversión fotocatalítica del Dotarem	41
2.3.6 Identificación de derivados de Fe-DOTA producidos mediante transmetalación	43

2.4	Conclusiones	46
CAPÍTULO III.- ADSORCIÓN DE GADOLINIO IÓNICO SOBRE MATERIALES CARBONÁCEOS Y ZEOLÍTICOS		
3.1	Antecedentes	47
3.2	Metodología	52
3.2.1	Determinación del contenido de cenizas y humedad en los residuos de café	52
3.2.2	Preparación de los materiales carbonáceos	53
3.2.2.1	Evaluación del proceso de secado e impregnación de los residuos de café	54
3.2.2.2	Escalamiento del proceso de carbonización de los residuos de café	54
3.2.3	Caracterización de los materiales carbonáceos y sus precursores	56
3.2.4	Estudios de adsorción de las sustancias urinarias y de gadolinio iónico	58
3.2.5	Método para la cuantificación de sustancias urinarias	58
3.2.6	Método para la cuantificación de gadolinio iónico	59
3.3	Resultados y discusión	59
3.3.1	Propiedades fisicoquímicas de los residuos de café	59
3.3.2	Sorción de Dotarem sobre residuos de café	63
3.3.3	Morfología, textura, estructura y composición química de los materiales carbonáceos	65
3.3.3.1	Influencia de las condiciones de impregnación de los residuos de café y del lavado ácido en las propiedades de los materiales carbonáceos	65
3.3.3.2	Escalamiento de la carbonización de residuos de café	76
3.3.4	Adsorción de sustancias urinarias y de gadolinio iónico	78
3.4	Conclusiones	82
ANEXOS		
A.	Tabla de reactivos	83
B.	Tabla de equipos	84
C.	Intensidades de las reflexiones características de las fases cristalinas identificadas en el refinamiento Rietveld	86
D.	Cálculos para el escalamiento del secado y la carbonización de residuos de café	87
E.	Cálculos para determinar las condiciones de los experimentos de adsorción de Gd^{3+}	90
REFERENCIAS		
		91

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

1.1 Introducción

El término contaminante emergente (CE) hace referencia a sustancias cuya presencia ha sido reportada recientemente en el agua y que pueden causar efectos graves para la salud y el ecosistema. Sin embargo, no existe una regulación en los estándares de calidad de agua para estas sustancias y la información sobre su toxicidad aún es desconocida o incompleta. Por lo tanto, no hay ninguna medida para controlar la recurrencia de estos compuestos en los efluentes de plantas de tratamiento. Los CEs incluyen disruptores endocrinos, compuestos farmacéuticamente activos, productos de cuidado personal, aditivos industriales y pesticidas [1–4].

En este contexto, los hospitales son considerados una fuente importante de descarga de CEs al medio ambiente y contribuyen considerablemente a la presencia de compuestos farmacéuticamente activos en cuerpos de agua superficiales y efluentes tratados [5]. La imagenología por resonancia magnética (MRI por sus siglas en inglés) es una de las técnicas no invasivas más utilizada actualmente en diagnósticos clínicos. La MRI emplea agentes de contraste que se clasifican de acuerdo con su composición química, vía de administración, propiedades magnéticas, biodistribución, aplicación y el efecto sobre la imagen de resonancia magnética obtenida [6,7]. La mayoría de los agentes de contraste están compuestos por complejos paramagnéticos o partículas de magnetita superparamagnéticas y contienen elementos lantánidos o de transición *f*, como gadolinio y disprosio; o de transición *d*, como manganeso y hierro [7].

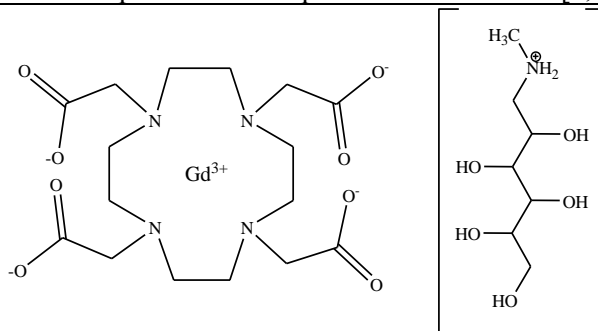
Los agentes de contraste basados en gadolinio (GBCAs por sus siglas en inglés) son los medios de contraste más utilizados porque la imagen obtenida es de mayor resolución, por lo que su demanda se ha incrementado exponencialmente en las últimas décadas. Se estima que aproximadamente el 5% (180–220 t año⁻¹) de la producción total de gadolinio está destinada a la producción de GBCAs. Sin embargo, el uso de algunos de estos complejos presenta un riesgo para pacientes con problemas renales y/o hepáticos pues se han reportado casos de lesiones cerebrales, fibrosis sistémica nefrogénica (NSF por sus siglas en inglés) y acumulación del complejo en tejidos [8,9].

Los iones Gd^{3+} utilizados como agentes de contraste se administran en forma de un complejo estable e hidrofílico para facilitar su excreción rápida y completa. Además, los ligandos coordinados evitan la toxicidad del ion, pues el Gd^{3+} libre inhibe la señalización regulada por el calcio en las células y también puede alterar procesos fisiológicos como la coagulación sanguínea y las contracciones en los músculos suaves, cardíaco y esquelético [9–18]. En 2017, la Agencia Europea de Medicamentos (EMA por sus siglas en inglés) restringió el uso de GBCAs lineales para disminuir el riesgo asociado con el depósito de gadolinio en los tejidos y la NSF [19].

El gadoterato de meglumina (Dotarem[®]) es el medio de contraste líder en México y Europa con el 47% de participación en el mercado y fue aprobado por la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos de América como el primer medio de contraste macrocíclico e iónico basado en gadolinio. El Dotarem está compuesto por dos iones: el anión complejo gadoterato y el catión monovalente meglumina (Tabla 1.1). Este fármaco se administra por vía intravenosa en pacientes adultos y pediátricos (2 años y mayores) para diagnóstico por MRI en estudios de cerebro, columna vertebral y tejidos relacionados, para detectar y visualizar áreas alteradas de la barrera hematoencefálica y/o anomalías vasculares. La inyección de Dotarem de 0.5 mmol L^{-1} contiene 376.9 mg mL^{-1} de gadoterato de meglumina y la dosis recomendada es 0.2 mL kg^{-1} de peso corporal, aunque las indicaciones aprobadas para su aplicación pueden variar entre países [20].

Una vez que el GBCA se ha administrado a los pacientes, el compuesto es excretado en orina y heces. La vida media plasmática del Dotarem es aproximadamente de 1.5 horas en pacientes saludables. Sin embargo, en pacientes con insuficiencia renal puede exceder las 30 horas [9,21]. La excreción de los GBCAs está estrechamente relacionada con el aumento de la concentración de gadolinio antropogénico (Gd_{ant}) en el agua y diversos autores han reportado la presencia de concentraciones anómalas de este lantánido en efluentes de hospitales, plantas de tratamiento y cuerpos de agua superficiales alrededor del mundo [22]. Esto evidencia que los procesos de tratamiento de agua convencionales no están diseñados para eliminación de este contaminante y muestra un área de oportunidad para el desarrollo de procedimientos para mitigar la contaminación del agua con el ion gadolinio.

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del Dotarem [9,23,24].



Fórmula química	$[Gd^{3+}(CH_2CH_2NCH_2COO^-)_4][2CH_3(CHOH)_5H_2N^+]$
Nombre genérico	Gadoterato de meglumina, ácido gadotérico
Nombre comercial	Dotarem, Artirem
Acrónimo	Gd-DOTA
Peso molecular, g mol⁻¹	753.86
log K	24
Vida media, h	1.5
¹Relajabilidad, (mM s)⁻¹	3.5
Osmolaridad, mmol kg⁻¹_{agua}	1170
pKa	4.4 4.5 9.7 11.4

1.2 Objetivos

1.2.1 General

Preparar y caracterizar un compuesto TiO_2/Fe_2O_3 y un carbón estampado para fotodegradar Dotarem y adsorber gadolinio iónico en disolución acuosa y matriz de orina.

1.2.2 Específicos

- Determinar las condiciones de síntesis óptimas para la preparación del compuesto TiO_2/Fe_2O_3 y el carbón estampado.
- Caracterizar morfológica, estructural, textural y fisicoquímicamente el compuesto TiO_2/Fe_2O_3 .
- Caracterizar morfológica, textural y fisicoquímicamente el carbón estampado y su precursor.
- Degradar fotocatalíticamente Dotarem en disolución acuosa y matriz de orina sintética empleando el compuesto TiO_2/Fe_2O_3 .

¹ A 40°C y 20 MHz

- Identificar los productos generados durante la fotodegradación del Dotarem.
- Proponer una ruta de la degradación fotocatalítica del Dotarem.
- Evaluar la adsorción de gadolinio iónico sobre materiales zeolíticos y carbonáceos.

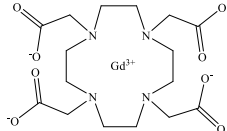
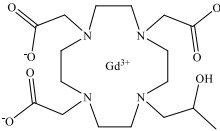
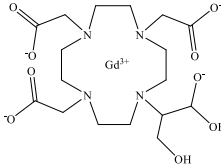
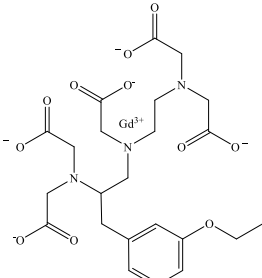
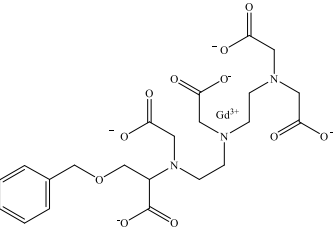
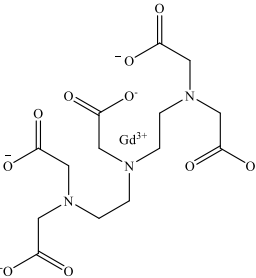
1.3 Marco teórico

1.3.1 Agentes de contraste basados en gadolinio

Los medios de contraste empleados en MRI se clasifican en función de su ruta de administración o de sus propiedades químicas, magnéticas o biológicas. Los agentes de contraste clasificados mediante el criterio de composición química se agrupan en: (a) iónicos hidrofílicos, (b) iónicos lipofílicos, (c) no iónicos hidrofílicos y (d) basados en gadolinio [7].

Particularmente, el gadolinio es un elemento del grupo de los lantánidos que en disolución acuosa existe como ion (Gd^{3+}) y está rodeado por aproximadamente nueve moléculas de agua. Posee un alto momento magnético ($7.9 \mu B$), es un ion estable con un radio iónico de 107.8 pm y tiene siete electrones desapareados que le otorgan propiedades paramagnéticas [7,9]. Los ligantes utilizados en la preparación de GBCAs se caracterizan por formar complejos de Gd^{3+} termodinámicamente estables y cinéticamente inertes en condiciones fisiológicas, mostrar tiempos de relajación nuclear óptimos, tener al menos un sitio de coordinación libre y ser excretados rápidamente sin metabolizar [25]. Los medios de contraste basados en gadolinio se clasifican en función de su estructura química: (a) los complejos cíclicos y (b) los complejos de cadena abierta [7]. En la última década, la legislación sobre el uso de GBCAs de cadena abierta ha sido modificada y la aplicación de algunos de estos complejos se ha suspendido o restringido a diagnósticos en órganos específicos. En la Tabla 1.2 se muestran los GBCAs que cuentan con la aprobación de la EMA y/o la FDA y algunas características relevantes [22,26].

Tabla 1.2 Características y propiedades de GBCAs aprobados por la EMA y/o la FDA.

Estructura química						
Fórmula química	[C ₁₆ H ₂₄ N ₄ O ₈ Gd] ⁻	C ₁₇ H ₂₉ N ₄ O ₇ Gd	[C ₁₇ H ₂₈ N ₄ O ₉ Gd] ⁻	[C ₂₃ H ₂₈ N ₃ O ₁₁ Gd] ²⁻	[C ₂₂ H ₂₆ N ₃ O ₁₁ Gd] ²⁻	[C ₁₄ H ₁₈ N ₃ O ₁₀ Gd] ²⁻
Acrónimo	Gd-DOTA	Gd-HP-DO3A	Gd-BT-DO3A	Gd-EOB-DTPA	Gd-BOPTA	Gd-DTPA
Nombre comercial, ®	Dotarem	ProHance	Gadovist	Primovist	MultiHance	Magnevist
Nombre genérico	Gadoterato de meglumina Ácido gadotérico	Gadoteridol	Gadobutrol	Gadoxetato disódico	Gadoterato de dimeglumina	Ácido gadopentético
Estatus legal	Aprobado	Aprobado	Aprobado	Aprobado	² Restringido	³ Restringido
Clasificación	Macrocíclico			Cadena abierta		
⁴log K	25.6	23.8	21.8	23.46	22.6	22.1
⁵Estabilidad cinética, h	> 720	3	24	⁶ n. d.	n. d.	0.17

² Diagnósticos en hígado

³ Diagnósticos intraarticulares

⁴ Constante de estabilidad termodinámica

⁵ Tiempo de vida media de disociación (pH 1)

⁶ No disponible

1.3.2 Materiales compósitos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Tradicionalmente, los materiales sólidos se clasifican en metales, no-metales, orgánicos, inorgánicos, polímeros y cerámicos. Si bien, la mayoría de los materiales encajan en alguno de estos grupos, los avances científicos han permitido el desarrollo de semiconductores, compósitos, carbones, nanomateriales, compuestos metal-orgánicos, entre otros [27–29]. Los compósitos son materiales multifuncionales constituidos de dos o más materiales que se combinan para conseguir propiedades que no es posible obtener de los precursores originales. Por otra parte, los nanomateriales se caracterizan porque una o más de sus dimensiones tienen una escala nanométrica ($< 100 \text{ nm}$) y presentan propiedades físicas y químicas diferentes a los materiales micro y macroscópicos [29,30].

El desarrollo de materiales compuestos y/o nanométricos es una de las estrategias más efectivas para la eliminación de CE del agua y para mejorar la eficiencia de los procesos de tratamiento convencionales [31–34]. Particularmente, en los procesos de oxidación avanzada (AOPs, por sus siglas en inglés) donde se utiliza TiO_2 , se requiere de un alto suministro energético principalmente para filtrar las partículas suspendidas del semiconductor. Para facilitar la recuperación del fotocatalizador, se ha explorado el uso de materiales compósitos que combinan las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio y las propiedades magnéticas de óxidos de hierro [35–37]. La preparación de este tipo de materiales involucra la combinación de al menos dos métodos de síntesis, entre los cuales destacan la condensación de vapor, reacciones hidrotérmicas y procesos del estado sólido. La selección de los métodos y las condiciones de síntesis dan origen a propiedades fisicoquímicas diversas y a morfologías específicas en los materiales [29].

1.3.3 Carbón estampado

Los carbones son materiales naturales o sintéticos constituidos por átomos de carbono que pueden adoptar diferente estructura y por ende presentan propiedades fisicoquímicas diversas. El carbón activado destaca por su empleo como adsorbente y también porque puede prepararse empleando residuos lignocelulósicos y generalmente, el material obtenido se denomina “biocarbón” [38].

El café es una de las bebidas más consumidas en el mundo y en su proceso de producción el residuo sólido que se genera representa aproximadamente el 50% de la masa de materia prima. Anualmente, se produce una inmensa cantidad de estos residuos y en algunas de las industrias cafetaleras los desechos son recolectados y usados en jardinería, producción de bioenergía y crecimiento de hongos [39]. Recientemente, se ha explorado su uso como material adsorbente de colorantes y como precursor de biocarbones con aplicaciones electrocatalíticas, energéticas y ambientales [40–44]. La preparación de biocarbones a partir de residuos de café se caracteriza por tres etapas: (a) el pretratamiento del residuo, (b) la carbonización del material lignocelulósico y (c) la activación del adsorbente [45,46].

El concepto de “carbón estampado” surge de la analogía con los “materiales grabados” (principalmente polímeros adsorbentes) los cuales son altamente selectivos. La obtención de dichos materiales es compleja y depende del tipo de precursores empleados y de la aplicación deseada. En general, durante la síntesis de los materiales grabados es necesario impregnar el adsorbente con alguna sal inorgánica (agente incrustante) que contenga al “ion objetivo” que se desea recuperar de manera selectiva. Posteriormente, el material resultante es lavado exhaustivamente con una disolución que propicie la extracción del “agente incrustante”. Dando como resultado un material grabado con huecos que tienen la morfología y tamaño específicos para adsorber el ion objetivo [47,48]. Considerando la naturaleza heterogénea de los residuos lignocelulósicos y la propiedad de adsorción no específica de los biocarbones, el término “gabado” resulta inapropiado para un biocarbón incrustado con un ion objetivo, por lo que en este trabajo se sugiere el término “carbón estampado”.

1.4 Justificación

La contaminación de los ecosistemas acuáticos es un problema ambiental que requiere de estrategias inmediatas para el tratamiento de efluentes residuales y la disminución de su contenido de sustancias tóxicas. En la actualidad no existe un control adecuado de las descargas domésticas y de las aguas residuales que generan los hospitales, dando como resultado la presencia de CEs en cuerpos de agua natural y efluentes de plantas de tratamiento. Los principales desafíos que deben enfrentarse en el tratamiento de los CEs son la alta solubilidad, alta estabilidad química y baja biodegradabilidad de estos compuestos que además se encuentran

en los efluentes en concentraciones pequeñas (ng L^{-1}), lo que hace su seguimiento difícil y costoso [3].

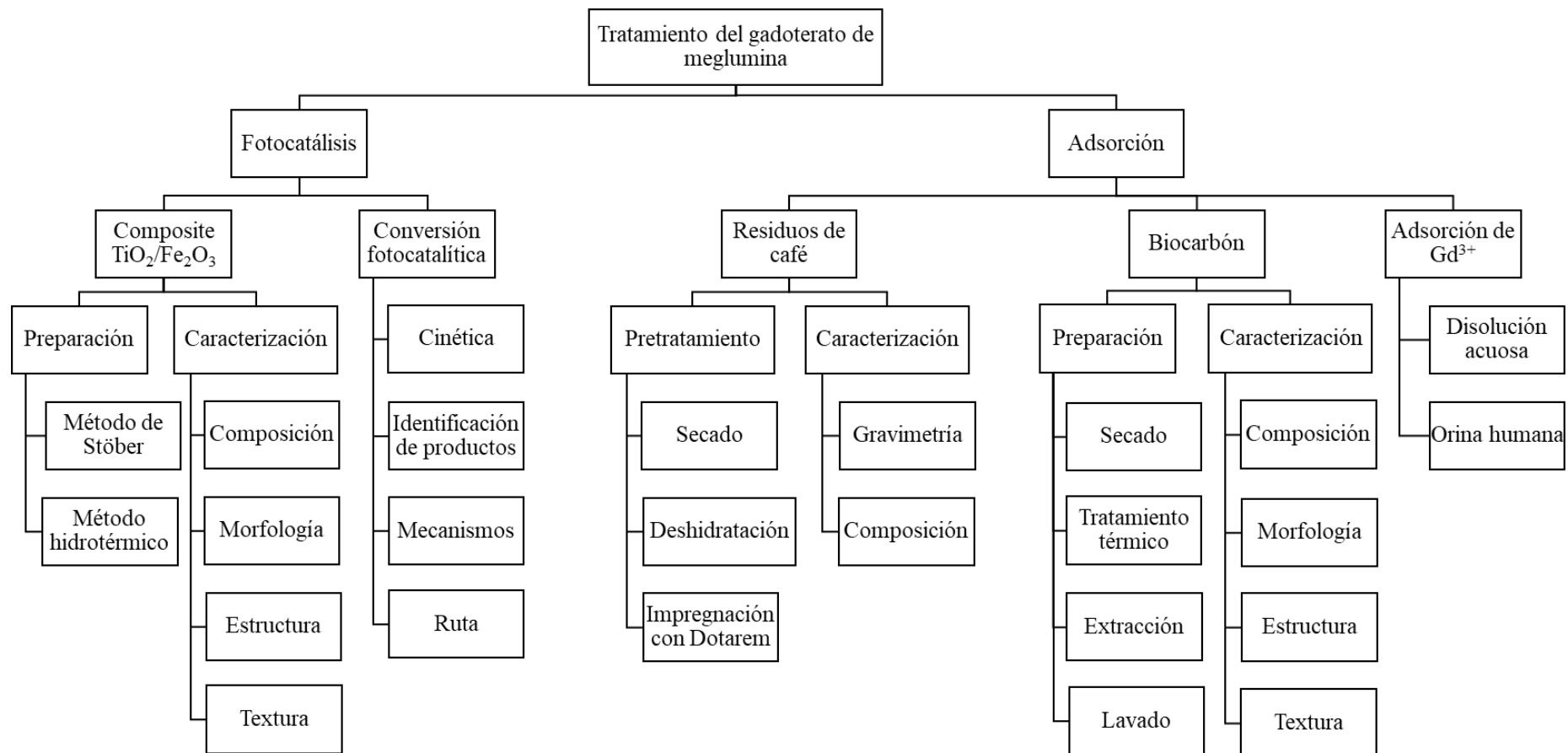
Particularmente, la aplicación de GBCAs en pacientes sometidos a diagnóstico clínico con MRI incrementó 10 veces (de 20 millones a 150 – 180 millones) entre 1998 y 2008 [9]. Estos compuestos son excretados a través de la orina y conducidos hacia el drenaje donde pueden sufrir una desquelación o transmetalación y en ambos casos se libera el ion gadolinio, que es altamente tóxico. Sin embargo, en forma coordinada o iónica estas sustancias representan un CE de los cuerpos de agua. En la literatura los estudios enfocados a la remoción de complejos de gadolinio de efluentes de plantas de tratamiento o cuerpos de agua superficiales son escasos [6,49–52].

El uso de materiales como el composito $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ y el carbón estampado con propiedades fotocatalíticas, magnéticas y adsorbentes resulta atractivo para el desarrollo de un procedimiento que permita separar, remover y recuperar gadolinio trivalente de la orina de pacientes que han estado expuestos al GBCA Dotarem, evitando el incremento de Gd^{3+} antropogénico en ecosistemas acuáticos. La investigación que conduzca al desarrollo de materiales específicos adecuados para la implementación de un dispositivo capaz de remover y recuperar Gd^{3+} es una idea innovadora, pues además de evitar la presencia del ion de tierras raras en efluentes urbanos, el elemento recuperado podría aprovecharse en diversas aplicaciones; como en la preparación de aleaciones metálicas resistentes o materiales electrónicos, por ejemplo [9].

1.5 Hipótesis

El uso de tecnologías combinadas como la fotocatalisis oxidativa y la adsorción empleando el composito $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ y un carbón estampado, permite la recuperación de gadolinio iónico a partir de gadoterato de meglumina disuelto en agua y orina.

1.6 Diagrama general de la tesis



CAPÍTULO II. FOTOCONVERSIÓN DE DOTAREM USANDO EL COMPOSITO

TiO₂/γ-Fe₂O₃ Y SUS PRECURSORES

2.1 Antecedentes

La MRI es una de las técnicas no invasivas más utilizada en diagnósticos clínicos y requiere de la administración de agentes de contraste para detectar anomalías en los órganos y tejidos [7,53]. Los GBCAs se suministran con mayor frecuencia porque la imagen obtenida es de mejor resolución y el gadoterato de meglumina (Dotarem[®]) es el medio de contraste líder en México, Estados Unidos de América y Europa [54]. Este fármaco se administra por vía intravenosa y después es excretado sin metabolizar, en orina y heces. Este hecho está directamente relacionado con el incremento de la concentración de gadolinio antropogénico en el agua [9,22,26,53,55].

Diversos autores han evidenciado concentraciones anómalas de gadolinio antropogénico en efluentes hospitalarios, en plantas de tratamiento y en cuerpos de agua superficiales alrededor del mundo. Esto sugiere que los procesos de tratamiento de agua convencionales no están diseñados para eliminar este contaminante. En agua superficial de Alemania, la concentración de gadolinio trivalente fluctuó entre 0.011 y 0.026 µg L⁻¹ [56]. En Praga, una investigación detallada expuso la recurrencia de Gd³⁺ en efluentes de plantas de tratamiento [57]. Después, se reportó la presencia del lantánido en la costa, ríos y efluentes de tratamiento en Nogaya, Japón [58], así como en efluentes de plantas de tratamiento de Pensilvania [59] y Australia [60]. Posteriormente, se detectó gadolinio iónico en muestreos realizados en cuerpos de agua superficiales al sur de Francia [61]. También, se monitoreó la concentración de este ion en cuerpos de agua superficiales y efluentes de plantas de tratamiento de Berlín [62], en efluentes cercanos a un hospital de Francia [63] y en diversas plantas de tratamiento de Estados Unidos [64]. Por otra parte, se determinó que la concentración de Gd³⁺ en aguas de Berlín entre 2009 y 2011 incrementó de 1.5 a 11 veces [65]. En Suiza, se reportó la presencia recurrente y anómala de Gd³⁺ en efluentes de plantas de tratamiento [5]. En costas de Brasil, se detectaron altas concentraciones del ion gadolinio debido a la descarga de efluentes hospitalarios [66]. En México, la concentración del lantánido en agua urbana de 16 ciudades varió entre 0.01 y 3.12

nmol L⁻¹. En dos ciudades; Puebla y Saltillo, así como en el Lago Mandinga y Río Bravo del Norte, la concentración de Gd³⁺ se encontró por HPLC-MS-ICP, inferior al límite de detección (8 pmol L⁻¹). Y en una planta de tratamiento de agua residual en Izúcar de Matamoros, se determinaron concentraciones de 0.31 y 0.51 nmol L⁻¹ en diferentes puntos del proceso [67].

Los estudios relacionados con la eliminación de GBCAs son escasos. En 2010, se reportó la adsorción de Gd³⁺, Magnevist y Omniscan (disueltos en sangre sintética y/o disoluciones salinas) sobre sílice nanoestructurada y funcionalizada. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción de los GBCAs sobre las sílices es superior a la reportada para materiales de uso común en las diálisis [68]. Después, se realizaron estudios de adsorción de distintos GBCAs (Magnevist, Dotarem y Primovist) en disolución acuosa y matriz de orina sintética sobre un carbón comercial, un biocarbón de semillas de guayaba y otro de hueso de aguacate. La adsorción de los GBCAs en disolución acuosa mostró porcentajes de recuperación mayores al 80%. Sin embargo, la adsorción de GBCAs disminuye considerablemente en presencia de las sustancias de la orina sintética [6]. Otra alternativa que ha sido explorada para el tratamiento de estos fármacos es la biosorción. Primero, se evaluó la capacidad de cuatro plantas acuáticas (*Lemna gibba*, *Ceratophyllum demersum*, *Elodea nuttallii*, *E. canadensis*) para filtrar Dotarem y Omniscan, pero no se observó una disminución significativa en la concentración de dichos complejos [49]. Por otra parte, se comparó la bioadsorción de Gd(NO₃)₃, Dotarem y MultiHance sobre algas (*Chlorella kessleri*), ácidos húmicos, carbón activado y sedimentos de lago. Se determinó que la bioadsorción de los complejos no fue favorecida en comparación con el Gd(NO₃)₃ [50]. Una alternativa prometedora para la eliminación de este tipo de contaminantes es la combinación de la adsorción y fotocatalisis. Se ha estudiado la adsorción-desorción y fotocatalisis de Dotarem (1 mg L⁻¹) en disolución acuosa y orina sintética utilizando compositos TiO₂/biocarbón de semillas de guayaba, logrando el 96% de la conversión fotolítica del Dotarem [51]. Sin embargo, si la concentración inicial del complejo aumenta (376 mg L⁻¹), su fotoconversión es ineficiente, al menos durante los primeros 90 minutos de irradiación [52]. Finalmente, se reportó la oxidación electroquímica de meglumina y Dotarem usando un composito TiO₂-Ni(SO₄)_{0.3}(OH)_{1.4} en medio básico. Se concluyó que, en las condiciones estudiadas la meglumina sufrió una oxidación, mientras que el complejo no experimentó cambios [69].

Con base en lo anterior, se propone evaluar la fotodegradación de Dotarem en disolución acuosa empleando un fotocatalizador magnético $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de fácil recuperación. Este tipo de materiales se caracterizan por combinar y potenciar las propiedades de sus precursores. Los métodos más utilizados para sintetizarlos son condensación de vapor, procesos del estado sólido y reacciones hidro y/o solvotérmicas. El método de preparación y las condiciones empleadas dan origen a diversas propiedades y morfología. Estos compositos son ampliamente utilizados en biomedicina, remediación ambiental, desarrollo energético, cromatografía, catálisis y almacenamiento informático [29].

2.2 Metodología

2.2.1 Preparación de los compositos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Los compositos se obtuvieron a través de un proceso solvotérmico en un reactor de alta presión. En la primera etapa de síntesis, 0.03 g de nanopartículas esféricas de magnetita (Sigma Aldrich, nanoesferas $50 \leq d \leq 100$ nm) se dispersaron en 40 mL de etanol y se sonicaron durante 15 min. Después, se agregaron 0.5 mL de hidróxido de amonio y el sistema se agitó magnéticamente durante 15 min a 40 °C. Luego, se añadió tetraetoxisilano (TEOS) y se agitó mecánicamente con una aspa de vidrio durante 2 h⁷ a temperatura ambiente. Posteriormente, las partículas obtenidas (s- Fe_3O_4) se separaron magnéticamente de la disolución y se almacenaron. Durante la segunda etapa, las partículas sensibilizadas en el paso anterior se suspendieron en 50 mL de una disolución etanol-agua (50% v/v), se añadieron 0.5 g de citrato de sodio, 1 mL de hidróxido de amonio y terbutóxido de titanio (TBO). La mezcla se colocó en el reactor de alta presión y se dejó reaccionar durante 10 h a 200 °C⁸. Después, las partículas fueron lavadas con 100 mL de una disolución etanol-agua, se recuperaron magnéticamente y se dejaron secar a 70 °C durante 12 h. Siguiendo esta metodología se sintetizó TiO_2 , se omitió agregar las partículas s- Fe_3O_4 y se sustituyeron por perlas de ebullición. Finalmente, los materiales fueron calcinados durante 3 h a 500°C⁹. Durante la síntesis, se emplearon diferentes cantidades de TEOS y TBO, en la Tabla 2.1 se muestran las relaciones usadas.

⁷ M1 se agitó magnéticamente durante 3 h.

⁸ En la síntesis de M4, se agregaron perlas de ebullición al reactor de alta presión.

⁹ Durante la calcinación de TF2 y TF3 se pasó un flujo de N_2 a 0.6 L min^{-1} .

Tabla 2.1. Composición molar hipotética de los compositos TiO₂/γ-Fe₂O₃.

Material	TEOS		TBO		Composición molar, %
	mL	mmol	mL	mmol	
M1	0.3	1.35	2	5.88	Fe: 16, Si: 16, Ti: 68
M2	0.3	1.35	2	5.88	Fe: 16, Si: 16, Ti: 68
M3	0.6	2.7	2	5.88	Fe: 13, Si: 27, Ti: 60
TF	0.1	0.45	2	5.88	Fe: 17, Si: 6, Ti: 77
M4	0.3	1.35	2	5.88	Fe: 16, Si: 16, Ti: 68
TF2	0.3	1.35	0.2	0.59	Fe: 41, Si: 41, Ti: 18
TF3	0.3	1.35	1	2.94	Fe: 24, Si: 24, Ti: 52

2.2.2 Caracterización de los compositos TiO₂/γ-Fe₂O₃ y sus precursores

Los compositos TiO₂/γ-Fe₂O₃, el TiO₂, la magnetita y las partículas sensibilizadas s-Fe₃O₄ fueron caracterizados morfológica, composicional, estructural, cristalográfica y texturalmente para conocer su naturaleza y propiedades fisicoquímicas. El proceso de preparación de las muestras y la guía metodológica para su análisis se describen a continuación.

a) Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El material se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Después, los polvos se dispersaron con isopropanol sobre un portamuestras de aluminio y se secaron al aire. Los materiales se analizaron de forma preliminar en un microscopio JEOL, JSM-6610, con un voltaje de aceleración de 30 kV, 25 μm de SS y 11 mm de WD. Posteriormente, muestras de TF y TF2 fueron examinadas en un microscopio electrónico FEI Verios 460. Las imágenes de electrones secundarios (SE) se adquirieron con un detector Everhart-Thornley operando en modo de campo libre a 3 keV y 13 pA, mientras que las micrografías de electrones retrodispersados (BS) se obtuvieron usando un detector de retrodispersión concéntrico (CBS) a 5 keV y 0.2 nA.

b) Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX)

La composición química y distribución elemental de los materiales fueron determinadas con un microscopio electrónico de barrido FEI Verios 460 acoplado a un detector Ametek de energía dispersiva de rayos X, aplicando 20 keV y 0.4 nA (detecciones globales) o 0.8 nA (mapeos).

c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La muestra se trituró homogéneamente en un mortero de ágata. Luego, una pequeña fracción de los polvos obtenidos se dispersaron en isopropanol. 5 μL de la suspensión se colocaron sobre una película de carbono perforada y se dejó que el disolvente se evaporará. La estructura de los compositos TF y TF2 se observó con un microscopio electrónico FEI Tecani G20. Para incrementar la resolución, las imágenes de campo claro (BF) se adquirieron a 200 keV y 20 μm de SS.

Una serie de micrografías seleccionadas fueron analizadas estadísticamente en el software libre ImageJ para determinar la distribución del área de las nanopartículas de TiO_2 de los compositos TF y TF2.

d) Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM)

La muestra se suspendió en alcohol isopropílico y se examinó en un microscopio FEI Verios 460 acoplado a un detector segmentado de transmisión y barrido. Se aplicó un voltaje de aceleración de 30 keV y 25 pA de corriente.

e) Difracción de rayos X (XRD)

Las muestras fueron trituradas y tamizadas, los polvos homogéneos de TF, TF2 y TF3 se examinaron con un difractor de Rayos X Malvern Panalytical Empyrean, con una fuente de radiación de Cu K_α (1.5406 Å) a 40 kV, 30 mA y con un tamaño y tiempo de paso de 0.0167° y 45 s, respectivamente.

Las fases cristalinas en TF y TF2 fueron identificadas con el software libre QualX 2.0. [70,71] y los datos experimentales fueron refinados con el método de Rietveld para cuantificar las fases identificadas y determinar el tamaño de cristalito usando el software BGMN-Profex [72,73].

f) Espectroscopía Mössbauer

Primero, muestras de TF y TF2 fueron molidas y tamizadas. Después, los espectros Mössbauer fueron colectados a distintas temperaturas con una fuente de aceleración constante de ^{57}Co (Rh). La velocidad de calibración se realizó con una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ que se mantuvo a

temperatura ambiente. Finalmente, los espectros fueron ajustados usando el software Mosswin 4.0 [5].

g) Espectroscopía Raman

La muestra fue triturada y tamizada para obtener partículas con un diámetro entre 0.15 y 0.18 mm. Después, el análisis se realizó empleando un espectrofotómetro Raman Xplora One marca Horiba con un láser de 532 nm y 100 W. Los datos fueron colectados en un intervalo de 0 a 5000 cm^{-1} .

h) Adsorción-desorción de nitrógeno

El análisis se realizó en un equipo de adsorción volumétrica AUTOSORB 1. Primero se pesaron 0.1 g de muestra y se secaron a 100 °C durante 24 h. La muestra se vació a una celda de bulbo chico de 6 mm de diámetro y se volvió a pesar. Posteriormente se desgasificó durante 12 horas a 150 °C y se analizó.

2.2.3 Fotoconversión de Dotarem por los compositos $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y sus precursores

La actividad fotocatalítica de los materiales fue probada usando una lámpara UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$) como fuente de radiación. La reacción se llevó a cabo en un reactor cilíndrico de vidrio Pyrex, equipado con una camiseta de enfriamiento de cuarzo que mantuvo la temperatura constante a 21 °C. Durante la reacción, se burbujeo un flujo con dirección ascendente de 25 mL min^{-1} de N_2 , con la finalidad de evaluar el desempeño del composito sin la influencia de oxígeno en exceso. Después, 10 mL de una disolución de Dotarem fueron mezclados con 0.1 g de fotocatalizador. Durante los primeros 30 min el sistema se mantuvo en oscuridad para evaluar los efectos de adsorción. Posteriormente, se encendió la lámpara y se irradió por 4 h. En determinados intervalos de tiempo, se tomaron alícuotas de 150 μL para monitorear el cambio en la concentración de Dotarem y la formación de productos de transformación (TPs) mediante cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC).

2.2.4 Método cromatográfico para la cuantificación de Dotarem

Se construyeron curvas de calibración de Dotarem en disolución acuosa y matriz de orina sintética en un intervalo de concentraciones de 0 a 2.5 g L^{-1} . Las muestras fueron filtradas a través de membranas de PTFE de 0.22 μm , y la separación cromatográfica se llevó a cabo en

una columna de intercambio aniónico AS4-SC (250 × 4 mm, 13 μm, 20 μeq) de Dionex usando un cromatógrafo Series 1260 de Agilent. La fase móvil (A) fue agua desionizada y la (B) acetato de amonio 0.5 mol L⁻¹ con 1.75% (v/v) de ácido acético. Se empleó un método gradiente, empezando con 0.5% de B y manteniéndolo por 5 min. Después, incrementó a 5% en 21 min y finalmente, disminuyó a 0.5% y se mantuvo por 4 min. La velocidad de flujo y el volumen de inyección fueron 1 mL min⁻¹ y 5 μL, respectivamente. La detección se realizó en un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo de tubo de tiempo de vuelo (QqQ-ToF-MS) con una fuente de ionización de electrospray operando en modo positivo (+ESI). Los parámetros espectrométricos usados fueron los siguientes: se trabajó en un intervalo de m/z de 100-1000, en el fragmentor se aplicó un voltaje de 175 V, en el capilar 3500 V, la temperatura de gas de secado fue 300 °C y la presión del nebulizador fue 30 psi.

2.2.5 Método cromatográfico para la identificación de los productos de la fotoconversión de Dotarem

Con la finalidad de separar ciertos fotoproductos, algunas muestras fueron analizadas mediante cromatografía de interacción hidrofílica (HILIC). Las alícuotas fueron filtradas usando membranas de PTFE de 0.22 μm. Se utilizó una columna Luna HILIC (150 × 4.6 mm, 5 μm, 200 Å) de Phenomenex. La fase móvil (A) era acetato de amonio 5 mmol L⁻¹ con 0.1 % (v/v) de ácido fórmico y (B) acetonitrilo. Se inyectaron 5 μL de muestra a una velocidad de flujo de 0.7 mL min⁻¹. Al inicio, la composición de la fase móvil era 85% de B, disminuyendo a 75% en 30 min, y manteniéndose en esas condiciones durante 3 min. Finalmente, la composición cambió a 50% B y se mantuvo por 12 min. Las condiciones espectrométricas para la detección fueron las mismas que en la sección anterior.

2.3 Resultados y discusión

Para optimizar la obtención del composito TiO₂/óxido de hierro se evaluaron diversos parámetros durante el proceso de preparación del material. En la sección anterior se detallan las condiciones ensayadas y se enlistan los materiales producidos. En esta sección, la discusión de los resultados está enfocada en las propiedades y características del composito TF y sus precursores.

2.3.1 Morfología, composición química, estructura y textura del compuesto $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Las micrografías del compuesto TF donde se aprecia la morfología y estructura del material se presentan en la Figura 2.1. En la imagen SE-SEM del panel (A) se observan cúmulos irregulares de nanopartículas TiO_2 que se agrupan formando conglomerados ovoides y esféricos, con una superficie rugosa y un diámetro promedio de 650 nm. La micrografía BS-SEM del panel (B) revela que varias partículas de óxido de hierro no fueron recubiertas con TEOS o TiO_2 durante la síntesis del fotocatalizador. Después, en el panel (C) se muestra un conjunto de partículas cuadradas y rómbicas de óxido de hierro que están heterogéneamente recubiertas con esferas nanométricas de TiO_2 . Una serie de imágenes BF-TEM de TF fueron analizadas para determinar el área promedio de las partículas de TiO_2 que conforman el compuesto. En el histograma del panel (D) se observa que el área promedio de las partículas del semiconductor es $129.7 \pm 2.4 \text{ nm}^2$ y corresponde a esferas de $\sim 13 \text{ nm}$ de diámetro.

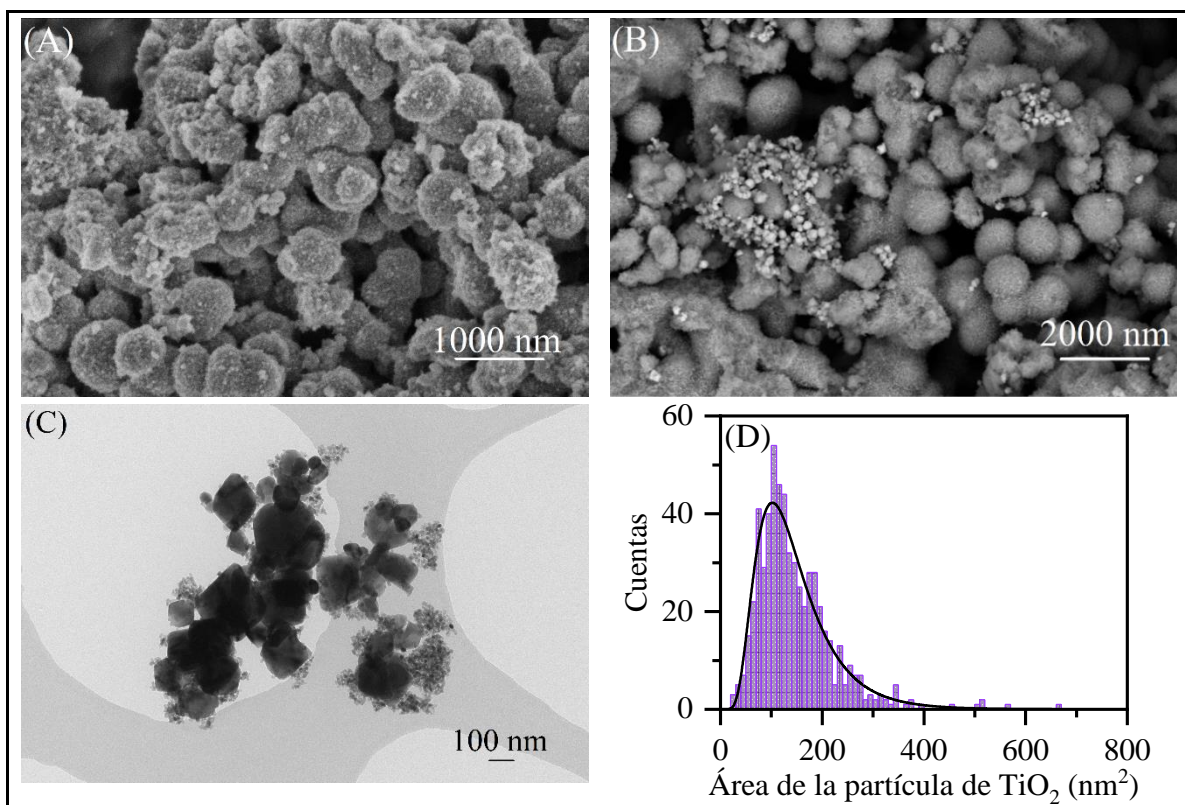


Figura 2.1 Imágenes (A) SE-SEM, (B) BS-SEM y (C) BF-TEM de TF. (D) Histograma de la distribución del área de las partículas de TiO_2 que conforman TF.

Por otra parte, la composición química superficial de TF fue determinada usando SEM-EDX (Figura 2.2) y en la Tabla 2.2 se presentan los porcentajes atómicos semicuantitativos de oxígeno, hierro, silicio y titanio en el material. El porcentaje determinado para cada elemento es proporcional a la cantidad de precursor usada durante la preparación del fotocatalizador: %Ti > %Fe > %Si (Tabla 2.1). En el caso particular del contenido de hierro, la desviación estándar elevada se debe a que el recubrimiento de estas nanopartículas no es homogéneo, como se discutió previamente. Adicionalmente, se realizó un mapeo elemental a la muestra y el área analizada se presenta en micrografía de la Figura 2.3 (A), donde se aprecian agregados de partículas de hierro sin recubrir. El titanio y el silicio están homogéneamente dispersados en la zona observada, mientras que el contenido de carbono residual (del citrato de sodio) es escaso.

El patrón de difracción del fotocatalizador TF se muestra en la Figura 2.4. En el difractograma se identificaron tres fases cristalinas de hierro y titanio y la presencia de sílice amorfa se observó en valores de 2θ menores a 20° [75,76]. Las reflexiones más intensas corresponden a dos polimorfos del TiO_2 que conforman el 97.38% del peso de la muestra (Tabla 2.3). Los picos de difracción con valores 2θ de 25.26° (101), 47.93° (200) y 37.86° (004) corresponden a la fase anatasa (AMCSD-0019093), mientras que los picos en 25.36° (210), 30.80° (211) y 48.04° (321) son representativos de la fase brookita (AMCSD-0005160). Finalmente, las reflexiones en $2\theta = 35.61^\circ$ (311), 43.28° (400) y 53.70° (422) son característicos de la fase maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [77]. Este óxido de hierro es resultado de la oxidación de la magnetita Fe_3O_4 (Ec. 2.1), el óxido de hierro empleado como precursor [78].

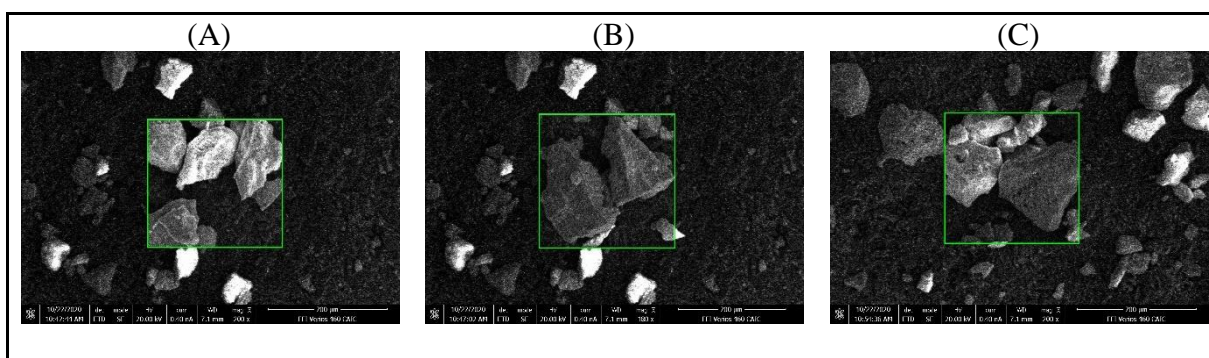


Figura 2.2 (A-C) Imágenes SE-SEM del fotocatalizador TF. El recuadro verde indica la zona donde se realizó el análisis EDX.

Tabla 2.2 Composición química superficial de TF determinada mediante SEM-EDX.

Elemento	Contenido atómico (%)
Oxígeno	60.22 ± 1.98
Hierro	3.2 ± 1.84
Silicio	0.17 ± 0.03
Titanio	36.40 ± 3.66
Si/Fe	0.05
Ti/Fe	11.37

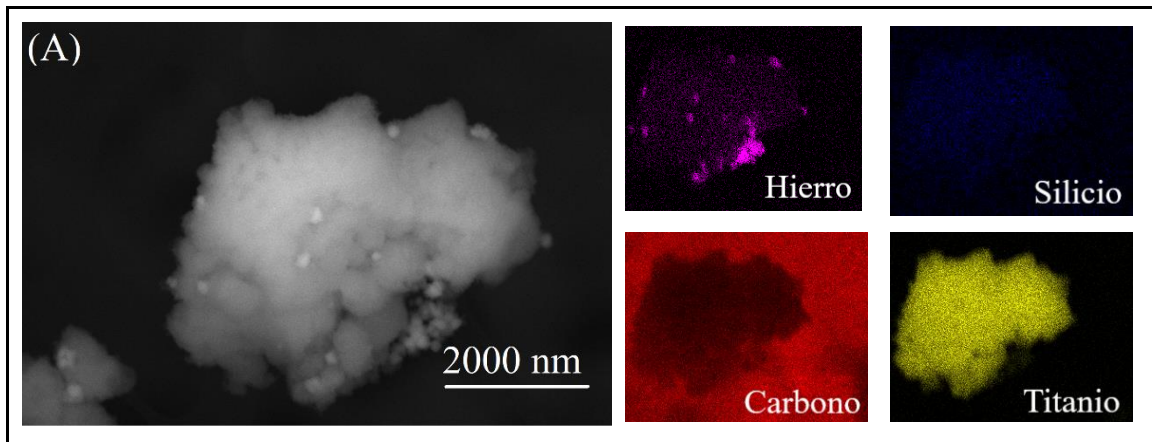


Figura 2.3 Imagen SE-SEM y mapeo elemental del compuesto TF.

La transición irreversible de la magnetita a hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se evitó gracias a la matriz de silicio y titanio, la cual actúa como una barrera antisinérgica [79]. A pesar de esta transición de fase, en sistemas sólido-líquido el compuesto se recupera fácilmente con un imán comercial (Figura 2.5). Esto se debe a que el valor de magnetización de la maghemita y la magnetita son parecidos [1,4]. El tamaño de cristalito de las fases identificadas (Tabla 2.3) fue calculado mediante refinamiento Rietveld, usando un modelo isotrópico y la función de distribución de longitudes de columna de Bertaut (Ec. 2.2) [80–83]. El tamaño de cristalito de la anatasa y la brookita similar; 12.7 ± 0.1 nm y 12.3 ± 0.7 nm, respectivamente, mientras que el de la maghemita es 60.7 ± 3.5 nm lo que favorece su valor de magnetización [79].

$$^{10}I(s) = \int_0^\infty \frac{\sin^2(\pi Ds)}{(\pi s)^2} \frac{p_v(D)}{D} dD \quad (2.2)$$

¹⁰ D: Longitud de una columna ortogonal al plano de la red reflectante. Relación volumen-fracción de longitud.

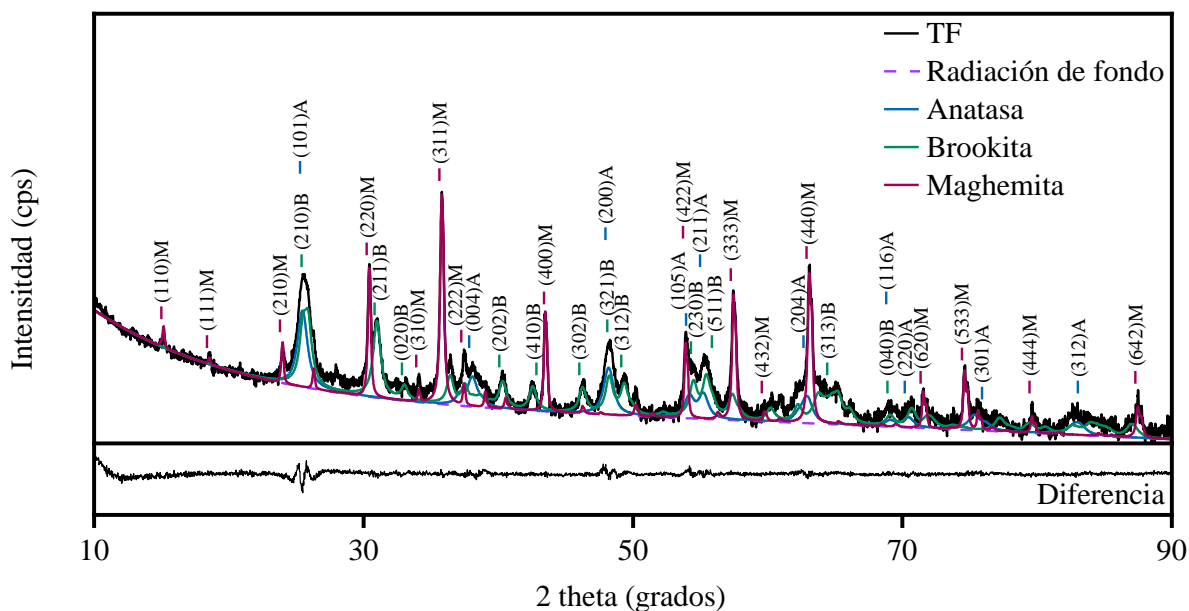


Figura 2.4 Patrón de difracción de rayos X (en escala logarítmica) de TF mostrando la diferencia (escala lineal) entre los datos experimentales y los patrones calculados mediante refinamiento Rietveld. A: anatasa, B: brookita y M: maghemita.

Tabla 2.3 Parámetros cristalográficos del compuesto TF determinados mediante refinamiento Rietveld.

Fase cristalina	Contenido (% peso)	Tamaño de cristalito (nm)
TiO ₂ , anatasa	76.2 ± 0.5	12.7 ± 0.1
TiO ₂ , brookita	21.2 ± 0.5	12.3 ± 0.7
γ-Fe ₂ O ₃ , maghemita	2.6 ± 0.1	60.7 ± 3.6
¹¹ R _{WP} (%)	4.23	
¹² GoF (R _{WP} / ¹³ R _{exp})	1.28	



Figura 2.5 Recuperación de TF suspendido en agua utilizando un imán comercial.

¹¹ R_{WP}: Factor del patrón ponderado

¹² GoF: Bondad del ajuste

¹³ R_{exp}: Factor del valor esperado

Debido a que la intensidad de las reflexiones de la maghemita es baja y que los picos característicos de la magnetita ($\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$) y la maghemita ($\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$) aparecen a valores de 2θ muy similares, se realizaron una serie de análisis Mössbauer para corroborar los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld. En la Figura 2.6 se muestran los espectros Mössbauer del fotocatalizador antes (TFnc) y después (TF) de ser calcinado. Los parámetros del ajuste de los datos experimentales se presentan en la Tabla 2.4. El espectro de TFnc indica que por debajo de la temperatura de transición de Verwey (-193 a -143 °C) la presencia de especies de magnetita es predominante (con el Fe^{3+} en el sitio tetraédrico A y el Fe^{2+} en el sitio octaédrico B), con una contribución espectral del 60%. También, se detectaron estructuras de maghemita (ajustadas como un sextuplete ponderado) con una contribución del 18% y 22% de especies superparamagnéticas (SPM) de Fe^{3+} . En las especies SPM con tamaño de partícula < 10 nm, los espines fluctúan muy rápido y el ajuste habitual de sextuplete colapsa en un doblete. Estas estructuras Fe^{3+} SPM son muy probablemente la variante de menor tamaño de las especies de magnetita/maghemita detectadas como sextupletes. Debido a que en este análisis (-153 °C) la intensidad del efecto Mössbauer fue muy pequeña no fue posible realizar una medición a temperatura ambiente, donde el efecto es menor.

Los espectros Mössbauer obtenidos con la muestra calcinada muestran claramente la presencia de especies de maghemita, tanto a -153 °C como a 27 °C (con el Fe^{3+} en el sitio tetraédrico A y en el sitio octaédrico B). Las estructuras SPM de Fe^{3+} también detectadas son probablemente especies de maghemita con tamaños de partículas más pequeños. En esta muestra, la intensidad del efecto Mössbauer aumenta (aprox. el 1 %) a medida que aumenta la temperatura Debye que es una medida de la fuerza de enlace del Fe. Esto indica una interacción $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-TiO}_2$ más fuerte en la muestra calcinada en comparación con la contraparte no calcinada [84]. Estos resultados revelan que durante la reacción hidrotérmica ocurre una oxidación parcial de la magnetita, mientras que la oxidación total de las especies Fe^{2+} se alcanza durante el tratamiento térmico en atmósfera no controlada.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se presentan en la Figura 2.7. Todos los materiales muestran una isoterma de adsorción del Tipo II (característica de materiales no porosos), de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [85]. Particularmente, la isoterma del TiO_2 presenta histéresis, un lazo originado por la aglomeración de nanopartículas del

semiconductor y la generación de espacios intersticiales (*pseudo*-mesoporos), donde ocurre el fenómeno de condensación capilar en los valores de p/p^0 de saturación. La superficie específica (S_{BET}) y el volumen total de poro (V_{p}) de TF y sus precursores se muestran en la Tabla 2.5. La superficie específica y el volumen total de poro incrementan en este orden: $\text{Fe}_3\text{O}_4 < \text{TiO}_2 < \text{TF}$.

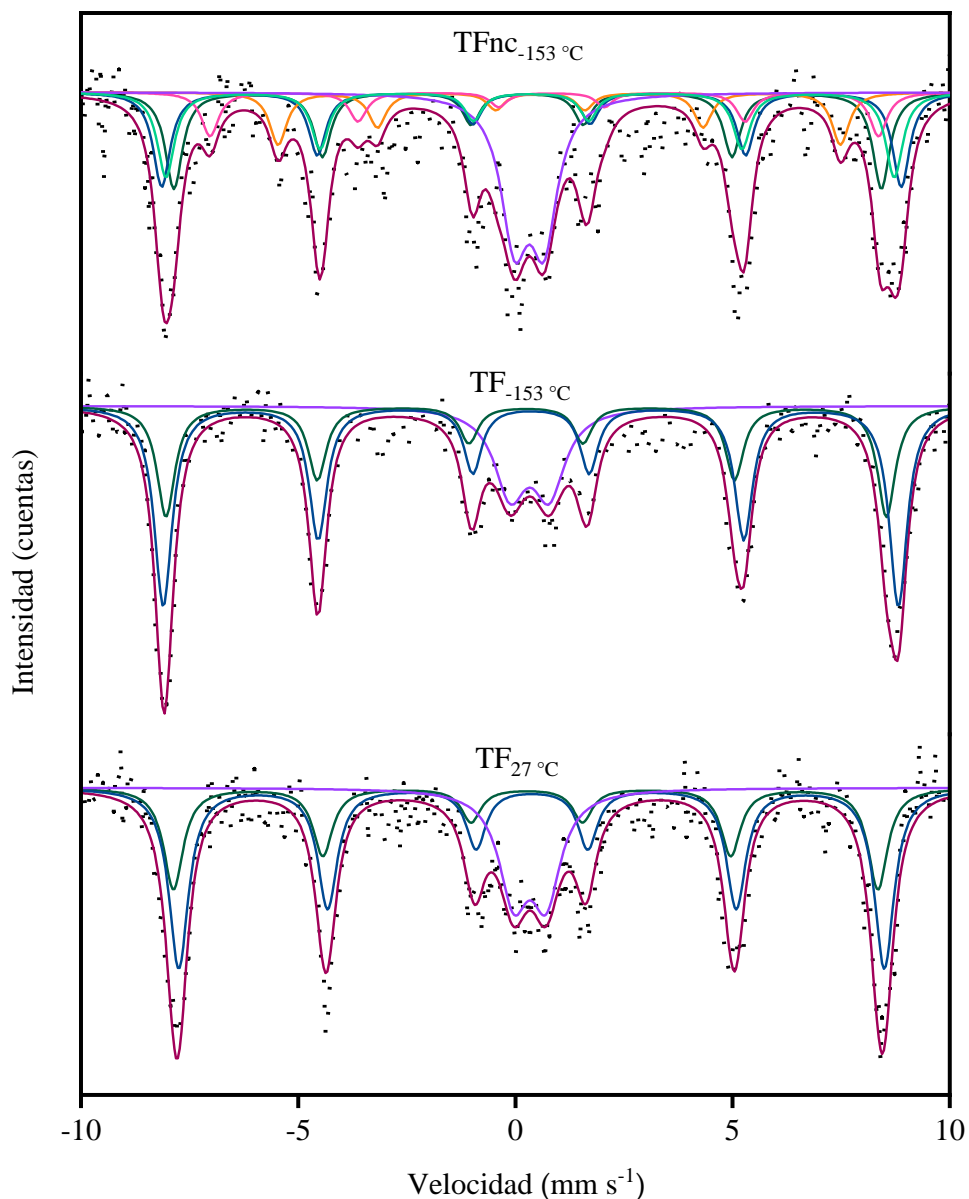


Figura 2.6 Espectros Mössbauer del compuesto $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ TFnc: muestra no calcinada, TF muestra calcinada a 500 °C (el subíndice en la etiqueta indica la temperatura de análisis).

Tabla 2.4 Parámetros del ajuste de los espectros Mössbauer del compuesto TF analizadas a -153 y 27 °C.

Muestra	IS (mm·s ⁻¹)	QS (mm·s ⁻¹)	Campo hiperfino (T)	Γ (mm·s ⁻¹)	Fase	Contribución espectral (%)
TFnc (-153 °C)	0.32	-0.02	52.1	0.47	Fe ³⁺ (γ-Fe ₂ O ₃)	18
	0.28	0.01	50.6	0.47	Fe ³⁺ (Fe ₃ O ₄ , ¹⁴ A)	20
	0.37	0.00	52.9	0.47	Fe ³⁺ (Fe ₃ O ₄ , ¹⁵ B)	20
	0.75	-0.16	47.8	0.47	Fe ²⁺ (Fe ₃ O ₄ , B)	9
	0.79	0.44	40.2	0.47	Fe ²⁺ (Fe ₃ O ₄ , B)	11
	0.32	0.68	-	0.75	Fe ³⁺ (¹⁶ SPM)	22
TF (-153 °C)	0.25	0.01	51.6	0.49	Fe ³⁺ (γ-Fe ₂ O ₃ , A)	29
	0.36	-0.01	52.6	0.49	Fe ³⁺ (γ-Fe ₂ O ₃ , B)	52
	0.33	0.89	-	0.80	Fe ³⁺ (SPM)	19
TF (27 °C)	0.25	-0.02	50.4	0.54	Fe ³⁺ (γ-Fe ₂ O ₃ , A)	28
	0.37	-0.01	50.5	0.54	Fe ³⁺ (γ-Fe ₂ O ₃ , B)	50
	0.33	0.74	-	0.82	Fe ³⁺ (SPM)	22

IS: cambio isomérico. QS: división del cuadrupolo. Γ: ancho de línea. SPM: superparamagnética.

Incertidumbre experimental: I.S. ± 0.02 mm s⁻¹. Q.S. ± 0.04 mm s⁻¹. Γ ± 0.04 mm s⁻¹. Campo hiperfino: ± 0.3 T. Contribución espectral: ± 5%.

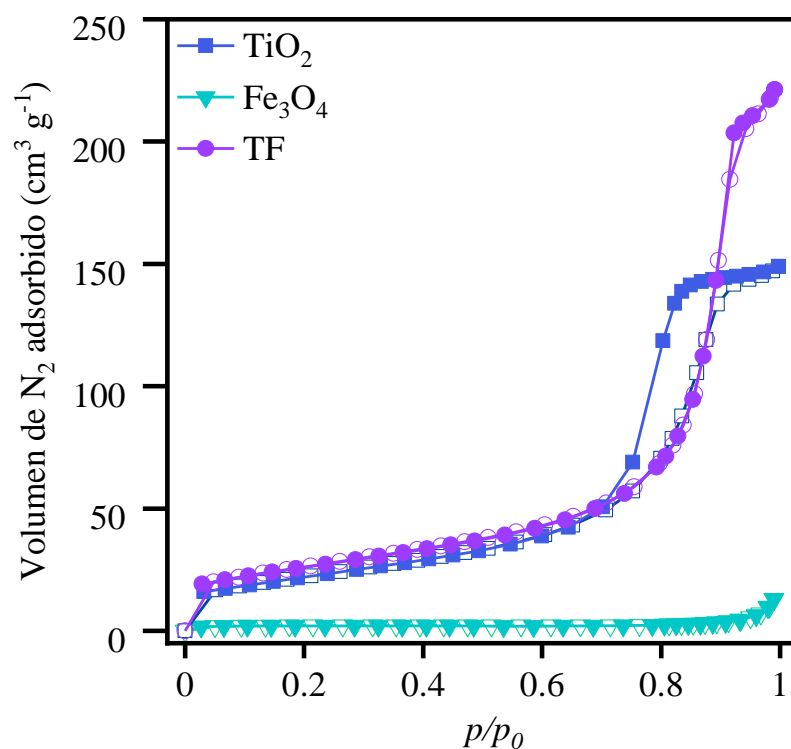


Figura 2.7 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del TiO₂, Fe₂O₃ y el compuesto TF determinadas a -196 °C.

¹⁴ Sitio tetraédrico A

¹⁵ Sitio octaédrico B

¹⁶ Estructuras SPM muy pequeñas.

Tabla 2.5 Parámetros texturales de Fe₃O₄, TiO₂ y TF.

Muestra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (m ² g ⁻¹)
Fe ₃ O ₄	7	0.02
TiO ₂	80	0.23
TF	92	0.34

2.3.2 Cinética de fotoconversión de Dotarem

La actividad fotocatalítica de TF y el TiO₂ fue evaluada con una disolución de Dotarem. El mayor porcentaje de conversión (42%) fue obtenido durante la fotólisis, como se muestra en las curvas cinéticas de Dotarem de la Figura 2.8. En los experimentos de fotocatalisis heterogénea se alcanzó un porcentaje de fotoconversión similar (39%) utilizando TiO₂, mientras que con TF se obtuvo un 29% de conversión. Para determinar el efecto del óxido de hierro en la actividad fotocatalítica del composito, se realizaron experimentos utilizando muestras de c-Fe₃O₄ y s-Fe₃O₄. La presencia de c-Fe₃O₄ no afectó significativamente la velocidad de fotodegradación, mientras que al utilizar s-Fe₃O₄ se observó una disminución del 13% en el porcentaje de conversión con respecto a la fotólisis. Anteriormente, no se observó la degradación de una disolución acuosa de Dotarem (C₀ = 0.376 g L⁻¹) expuesta a radiación UV-vis durante 90 minutos [52]. Sin embargo, otro estudio utilizó una concentración inicial más baja (C₀ = 1 mg L⁻¹) y durante el mismo tiempo de exposición, se alcanzó un 10% de fotoconversión usando un simulador de radiación solar (0.68 W m², 32 °C) y al incrementar el tiempo a 20 h, se registró una conversión de 96% [13]. Estos resultados confirman que la concentración inicial de Dotarem, el tiempo de irradiación y la temperatura influyen considerablemente en el rendimiento fotolítico.

La constante de velocidad fue calculada usando la ecuación cinética de segundo orden y los valores obtenidos se muestran la Tabla 2.6. En la fotocatalisis con c-Fe₃O₄ se alcanza el valor de *k* más alto ($3.27 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$), seguido de la fotólisis ($2.1 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y el rendimiento fotocatalítico fue 39% y 42%, respectivamente. En las reacciones fotoinducidas adicionales, hubo un decremento en los valores de *k* de acuerdo con la siguiente tendencia: TiO₂ ($1.45 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) > s-Fe₃O₄ ($1.02 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) > TF ($0.99 \times 10^{-5} \text{ L g}^{-1} \text{ s}^{-1}$). El porcentaje de adsorción (antes de la radiación UVC) fue de 8.8% cuando se usó TiO₂. Mientras que, cuando se usó s-Fe₃O₄ incrementó a 10.3%. Previamente, se reportó una constante de velocidad de $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

en la fotocatálisis de 1 mg L⁻¹ de Dotarem utilizando un compuesto TiO₂/biocarbón en sistema dinámico (burbujas de aire) [51]. El cambio en el valor de la constante de velocidad y el orden de reacción puede atribuirse a que el aire promueve la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS), la diferencia en la relación m/v empleada durante ese experimento, la concentración inicial de Dotarem y el mecanismo de fotoconversión del agente de contraste. En este estudio, las burbujas de nitrógeno se utilizaron para proponer una ruta de fotoconversión sin influencia del oxígeno.

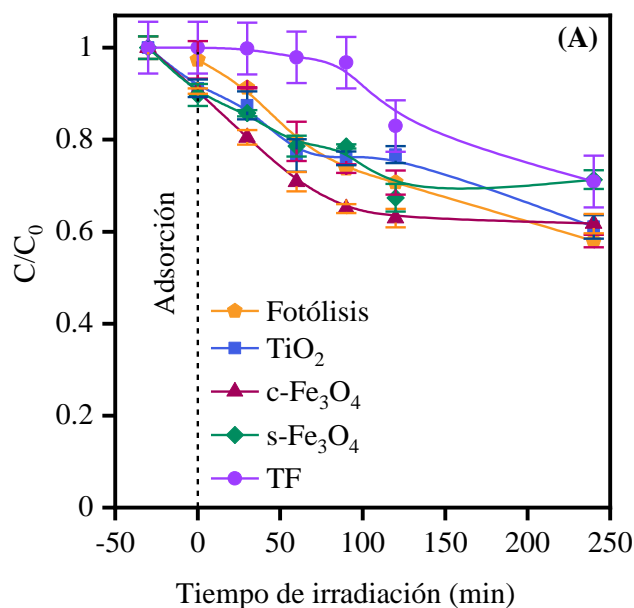


Figura 2.8 Curvas cinéticas de la fotólisis y la fotocatálisis de Dotarem (2.5 g L⁻¹).

Tabla 2.6 Parámetros cinéticos de la descomposición fotocatalítica de Dotarem en ausencia y presencia de diferentes materiales.

Ecuación cinética de segundo orden		$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$		
Muestra	$k \times 10^5$ (L g ⁻¹ s ⁻¹)	[A] ₀	R ²	χ^2
Fotólisis	2.10	2.42	0.97	0.003
TiO ₂	1.45	2.27	0.92	0.006
c-Fe ₃ O ₄	3.27	2.28	0.98	0.003
s-Fe ₃ O ₄	1.02	2.18	0.63	0.016
TF	0.99	2.92	0.84	0.018

¹⁷ t: tiempo, [A]₀: concentración inicial de Dotarem, [A]: concentración de Dotarem en el tiempo t y k: constante de velocidad.

2.3.3 Identificación de productos de transformación (TPs) de Dotarem

El Dotarem es un complejo macrocíclico iónico formado por dos iones: la meglumina (M), un catión monovalente y el gadoterato (G), un anión complejo (Tabla 2.7). Particularmente, el gadoterato está compuesto por un ion Gd^{3+} coordinado al ligante DOTA. A pH 5.5, existen dos microespecies de gadoterato: 90% de $[Gd^{3+}DOTA^{2-}]^+$ denominado especies $H2A^+$, y 10% de $[Gd^{3+}DOTA^-]^{2+}$ como especies $H3A^{2+}$ (Figura 2.9) [86].

La identificación de los TPs se realizó mediante análisis cromatográficos y espectrométricos. Para identificar la mayor cantidad de TPS se utilizó una concentración inicial alta de Dotarem y una matriz de agua desionizada. Bajo otras condiciones, la detección e identificación de diversos TPS no sería posible. Los cromatogramas de las disoluciones de Dotarem no irradiadas, post-fotólisis y post-fotocatálisis se muestran en el panel (A) la Figura 2.10 [86]. Los dos picos de las disoluciones no irradiadas corresponden a la meglumina ($C_7H_{17}NO_5$, $[M + H]^+ = 196.1179$ a $t_R = 1.2$ min) y el gadoterato ($C_{16}H_{26}N_4O_8^{158}Gd^{3+}$, $M^+ = 560.0995$ a $t_R = 6.8$ min).

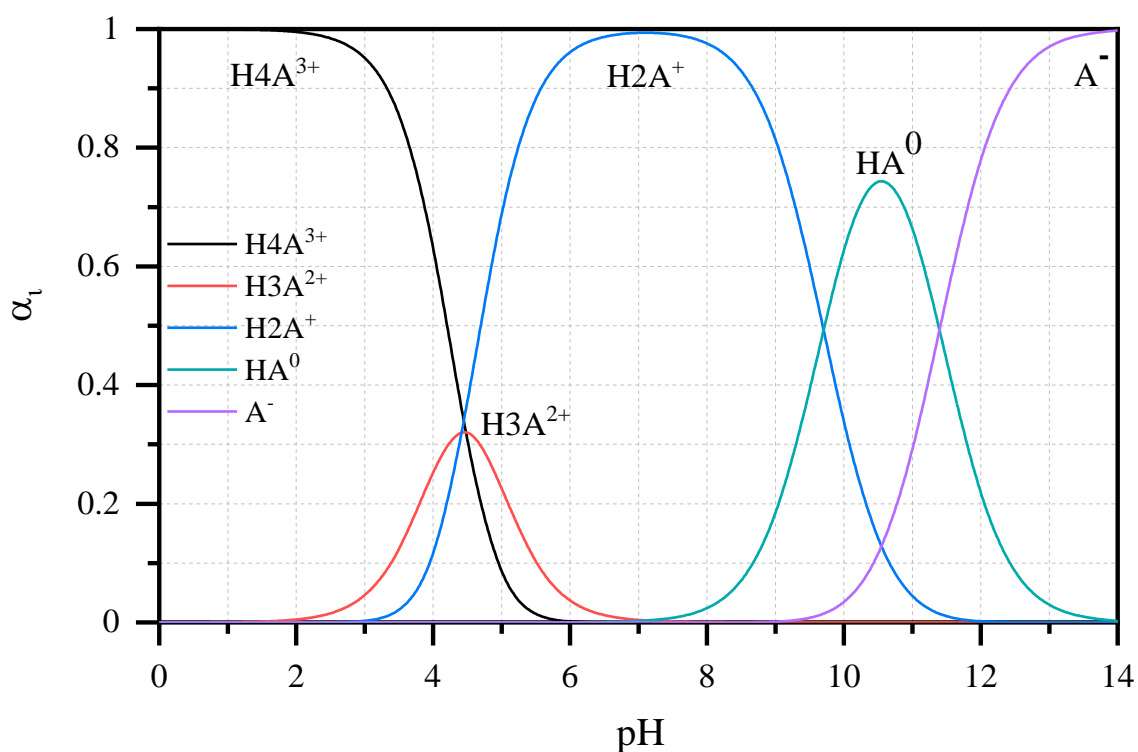


Figura 2.9 Diagrama de especiación del gadoterato de meglumina [86].

Los cromatogramas de las disoluciones irradiadas muestran cuatro cambios marcados y nuevos picos: (1) el pico de la meglumina muestra un ensanchamiento causado por la co-elución de al menos otros tres compuestos a tiempos de retención similares (1–1.9 min), (2) un nuevo pico (A) eluye a 2.3 min entre los picos de la meglumina y el gadoterato, (3) el área del pico del gadoterato disminuye y (4) nuevos picos B ($t_R = 3.6$ min) y C ($t_R = 9.5$ min) aparecen cuando c- Fe_3O_4 y TF fueron utilizados como fotocatalizadores, respectivamente.

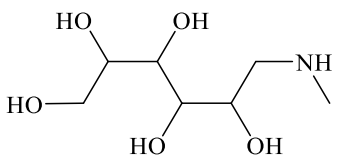
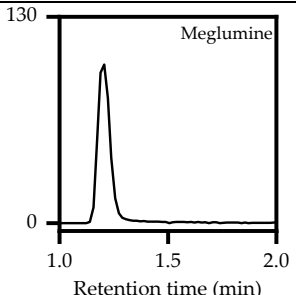
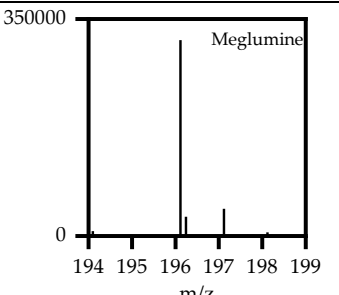
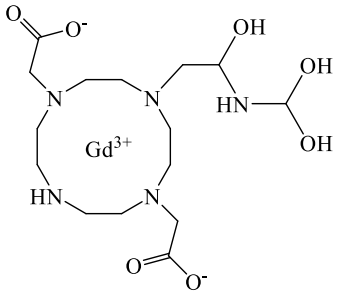
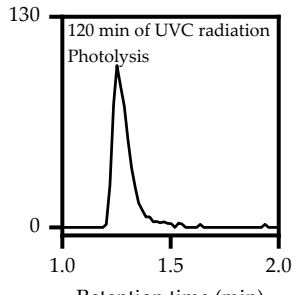
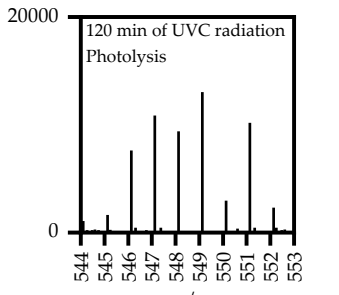
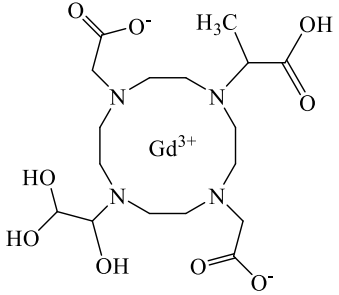
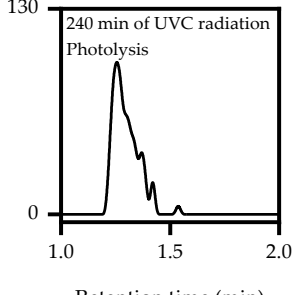
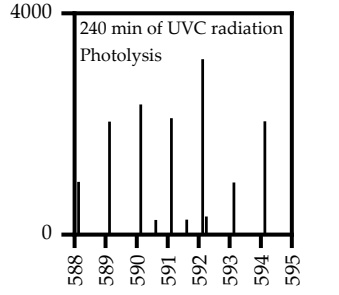
Con base en la separación cromatográfica, se aplicaron cuatro criterios durante la elucidación de los TPs: (i) los analitos cuyo tiempo de retención $t_R < 2$ min, tienen una carga formal positiva y experimentan repulsión electrostática con los grupos de amonio cuaternarios de la fase estacionaria, (ii) los analitos a $2 \text{ min} < t_R < 6$ min pueden tener una carga formal positiva, pero deben tener al menos un grupo carboxilo desprotonado que interactúe selectivamente con los grupos amonio cuaternario de la fase estacionaria, (iii) el tiempo de retención aumenta conforme el número de grupos carboxilo desprotonados en la molécula lo hace, y (iv) los analitos con $t_R > 7$ min deben ser complejos de DOTA, donde el gadolinio trivalente fue remplazado por otro ion central con una afinidad mayor hacia dicho ligante. De acuerdo a la detección espectrométrica se consideraron tres criterios: (a) la ionización puede inducir cambios en la carga formal de la molécula identificada, (b) la relación de intensidades del espectro de masas observado y el experimental deben ser equivalentes, (c) debido a la baja concentración de los TPs (comparada con la meglumina y el gadoterato), la diferencia de masa/carga (Δm) entre la masa observada y la calculada puede ser 10 ppm.

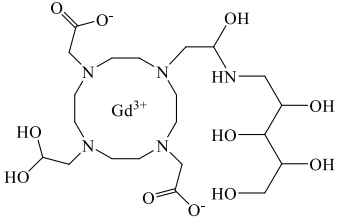
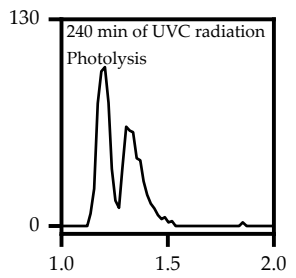
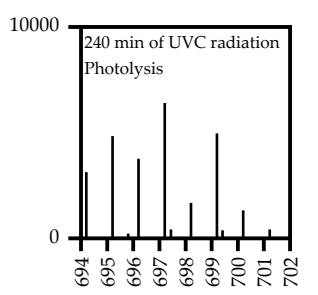
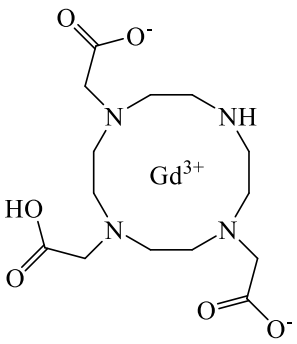
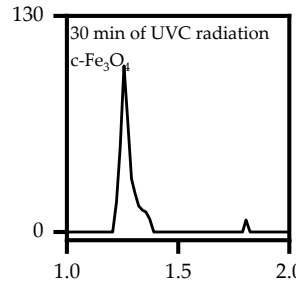
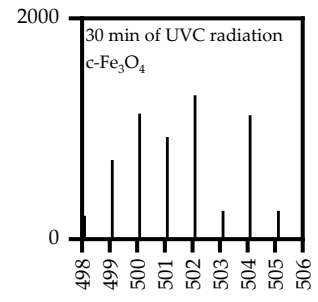
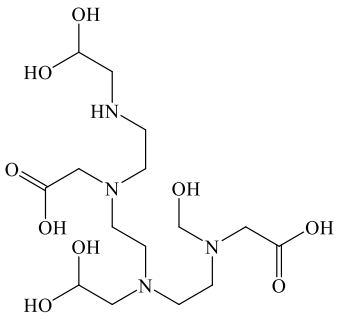
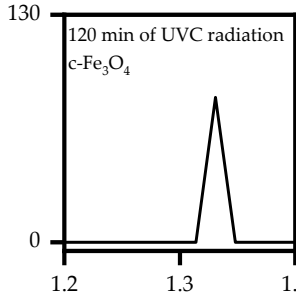
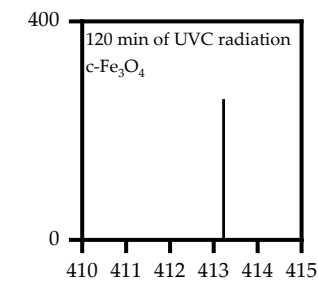
La fórmula química, la estructura propuesta y los parámetros cromatográficos y espectrométricos de los TPs identificados se enlistan en la Tabla 2.7. La mayoría de estos TPs pueden ser clasificados como compuestos hidroxilados del Gd-DOTA (P2, P4, P6–P9, P11–P13 y P17). Después, asociados de Gd-DOTA-meglumina (P1, P3 y P10), derivados de DOTA libres de gadolinio iónico (P14–P16), compuestos amino libres del ion gadolinio (P5) y complejos Fe-DOTA (P18–P20) también fueron identificados. Particularmente, el fotoproducto P4 ($m/z = 502.0940$) fue reportado como un metabolito del Dotarem durante una simulación metabólica electroquímica [87]. Además, el compuesto P17 fue previamente reconocido como un producto típico de la fotocatálisis de este GBCA y se sugirió que el Gd^{3+} se libera del ligante DOTA después de la reacción [88]. Cuando materiales con hierro (c- Fe_3O_4 , s- Fe_3O_4 y TF) se

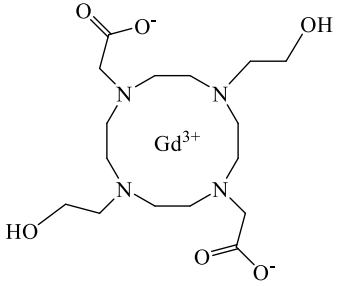
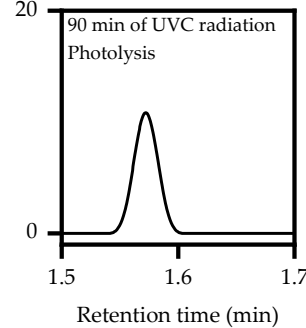
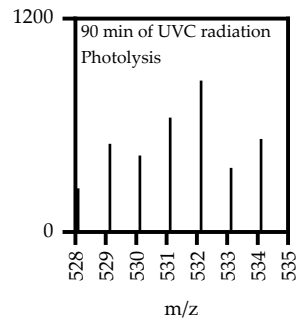
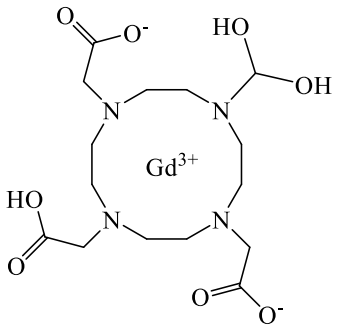
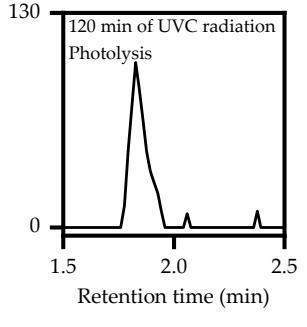
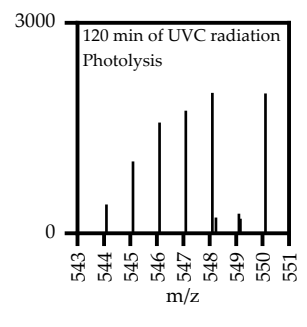
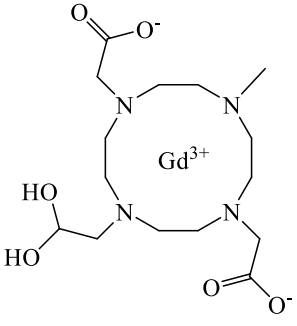
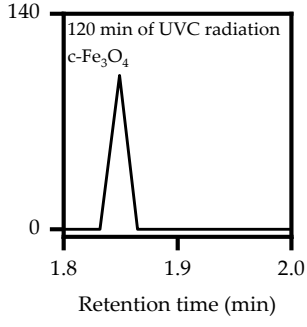
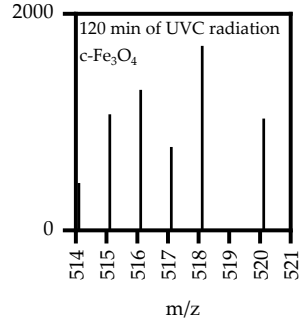
involucraron en la reacción se detectaron nuevos derivados de Fe-DOTA. Estos complejos se pudieron haber generado mediante dos rutas: cuando el Fe^{3+} se coordina a derivados de DOTA libres de gadolinio iónico, o cuando reacciones de transmetalación se llevan a cabo. La última reacción es favorable ya que la constante de estabilidad termodinámica del Fe-DOTA ($\log K_{\text{Fe-DOTA}} = 29.4$) es mayor a la del Gd-DOTA ($\log K_{\text{Gd-DOTA}} = 24.7$) [26]. Estos resultados prueban que en reacciones fotocatalíticas donde compuestos macrocíclicos iónicos y materiales que contienen hierro son puestos en contacto, las especies de hierro participan activamente en la reacción y dan lugar a la formación de TPs que contienen el elemento de transición.

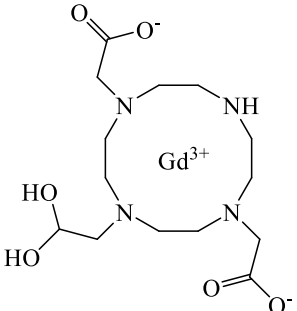
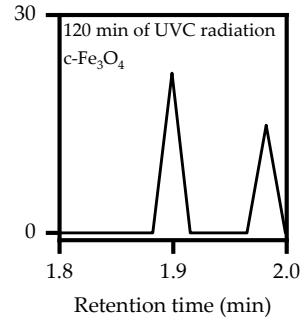
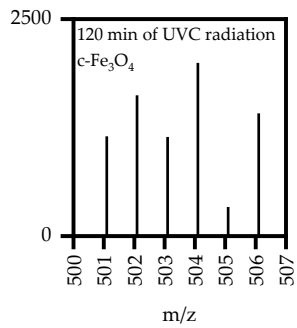
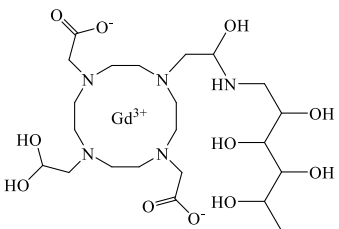
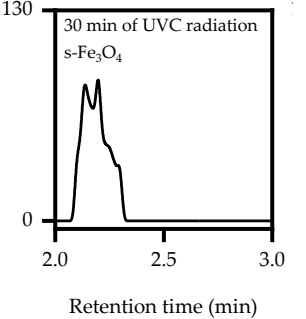
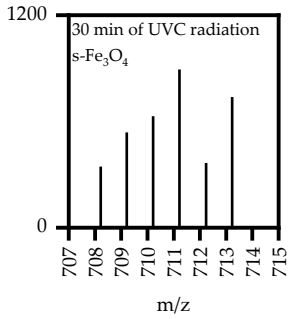
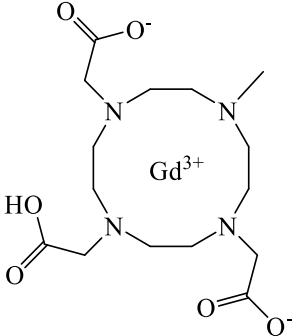
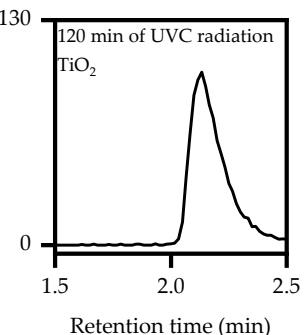
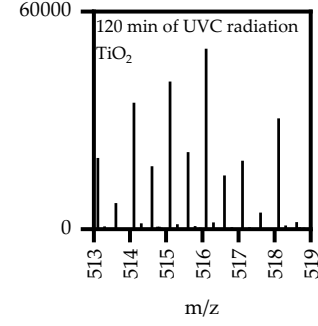
En los cromatogramas obtenidos con la columna de intercambio iónico AS4-SC, más de diez productos presentan un $t_R < 3$ min (Figura 2.10 (A)). La separación de estos compuestos fue mejorada utilizando una fase estacionaria de cromatografía de interacción hidrofílica (HILIC). Un cromatograma seleccionado de fotocátalisis de Dotarem utilizando TiO_2 se muestra en el panel (B) de la Figura 2.10. Los TPs con tiempos de retención cortos fueron separados y el orden de elución cambió debido a que esta separación es función de interacciones hidrofílicas selectivas y el tiempo de retención se rige por la distribución asimétrica de los grupos polares en la molécula. El orden de elución de los TPs identificados en esta separación, indica que los criterios impuestos para la propuesta estructural fueron adecuados.

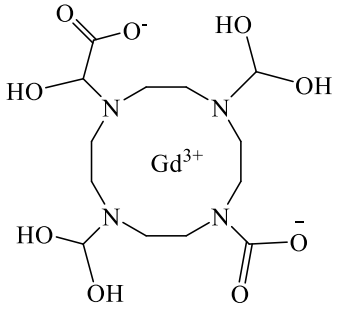
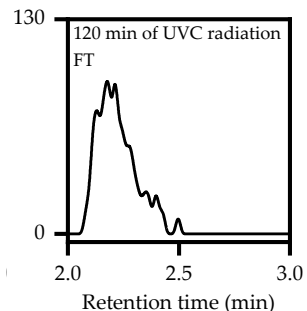
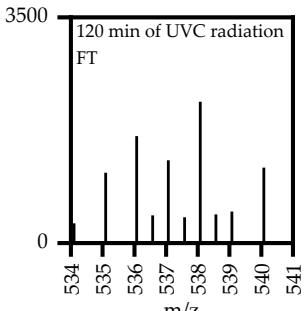
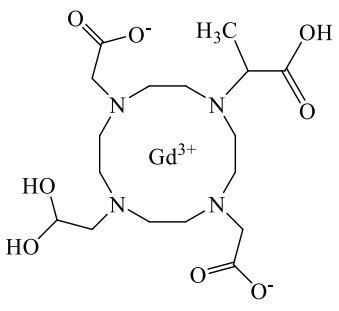
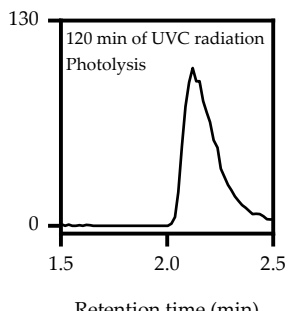
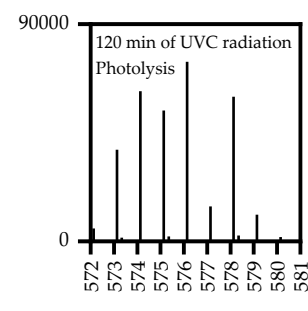
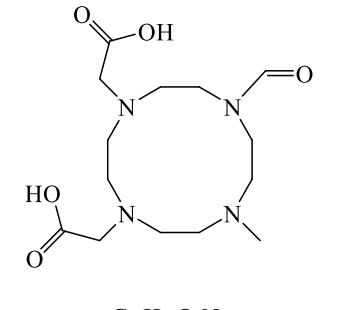
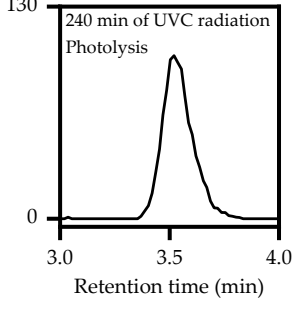
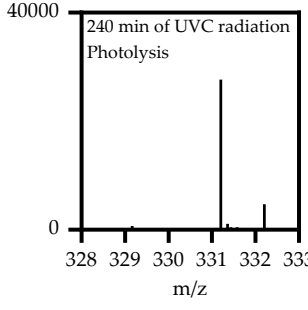
Tabla 2.7 Datos cromatográficos y espectrométricos de los compuestos identificados mediante HPLC-ESI(+)-QToF-MS como productos del Dotarem ($C_0 = 2.5 \text{ g L}^{-1}$) después de 30, 60, 90, 120 o 240 min de reacción a 254 nm.

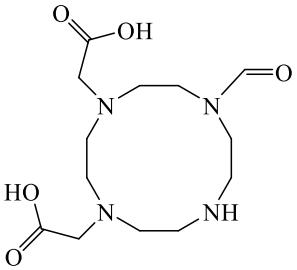
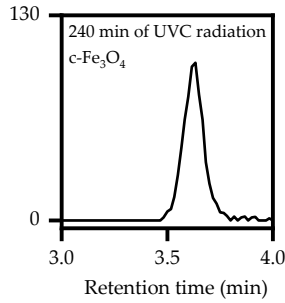
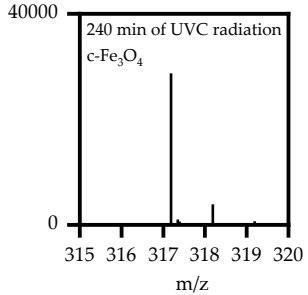
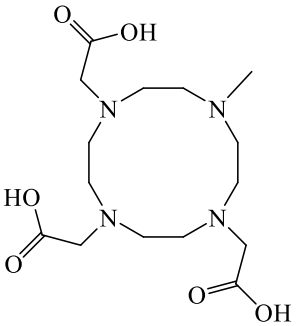
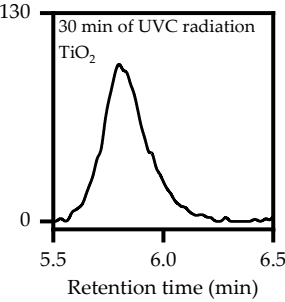
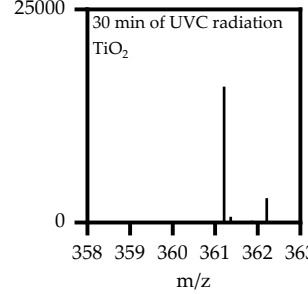
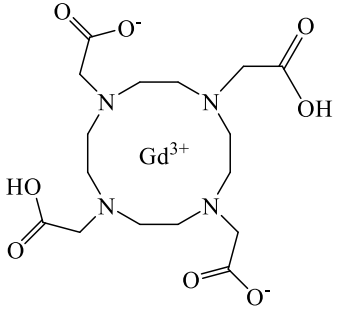
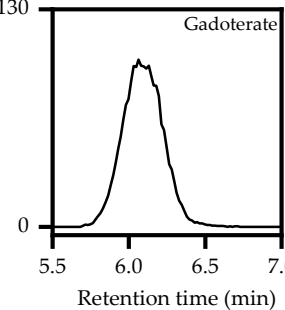
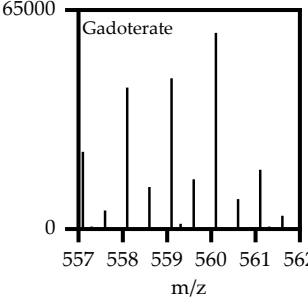
Etiqueta	Fotoproducto	t_R (min)	M^+ calculada	M^+ observada	Δm (ppm)	EIC	MS
M	 $C_7H_{17}NO_5$	1.21	196.1179	196.1172	-3.57		
P1	 $C_{15}H_{29}O_7N_5Gd$	1.25	549.1311	549.129	-3.6		
P2	 $C_{17}H_{30}O_9N_4Gd$	1.30	592.1258	592.1265	1.18		

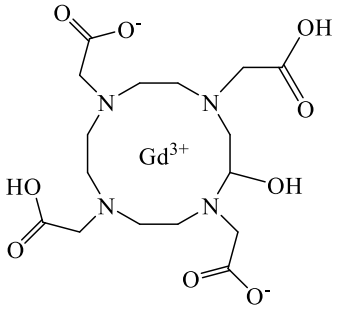
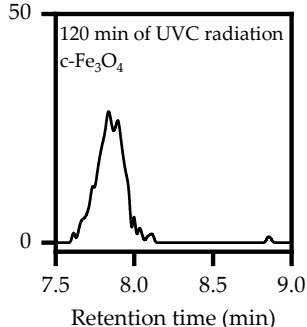
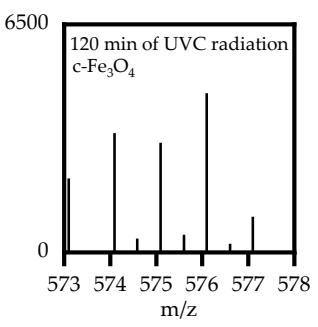
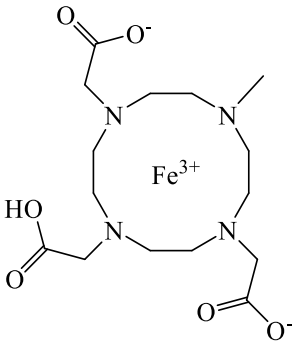
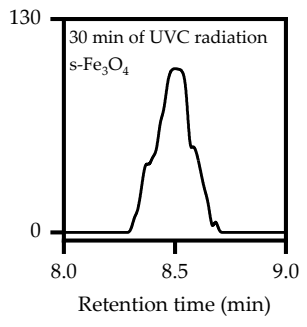
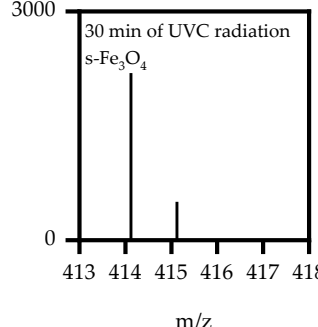
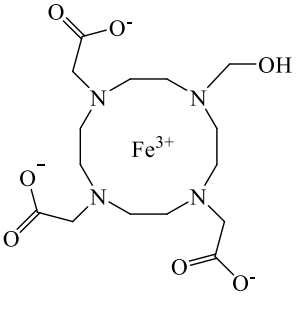
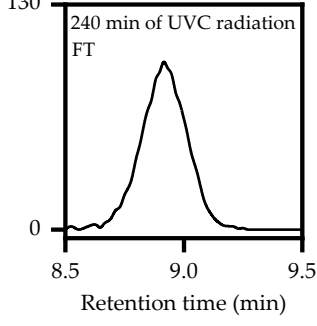
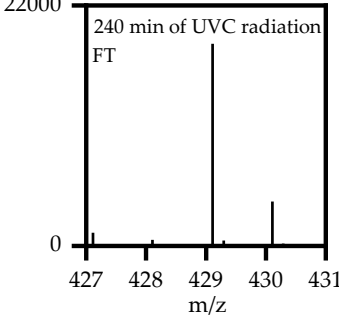
Etiqueta	Fotoproducto	t_r (min)	M^+ calculada	M^+ observada	Δm (ppm)	EIC	MS
P3	 <p>$C_{21}H_{41}O_{11}N_5Gd$</p>	1.32	697.2049	697.2117	9.75	 <p>Retention time (min)</p>	 <p>m/z</p>
P4	 <p>$C_{14}H_{24}O_6N_4Gd$</p>	1.33	502.094	502.1021	7.97	 <p>Retention time (min)</p>	 <p>m/z</p>
P5	 <p>$C_{15}H_{32}O_9N_4$</p>	1.33	413.2242	413.2199	-10.40	 <p>Retention time (min)</p>	 <p>m/z</p>

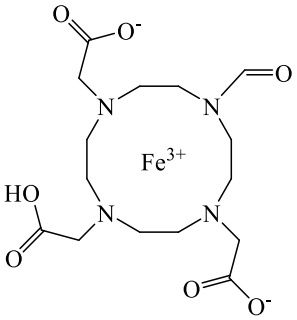
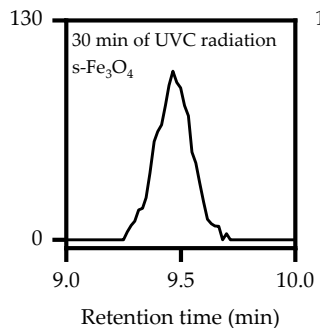
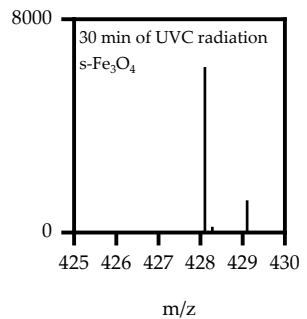
Etiqueta	Fotoproducto	t_r (min)	M^+ calculada	M^+ observada	Δm (ppm)	EIC	MS
P6	 <p>$C_{16}H_{30}O_6N_4Gd$</p>	1.57	532.141	532.1362	-9.02		
P7	 <p>$C_{15}H_{26}O_8N_4Gd$</p>	1.89	548.0995	548.0995	-9.49		
P8	 <p>$C_{15}H_{28}O_6N_4Gd$</p>	1.89	518.1253	518.1249	-0.77		

Etiqueta	Fotoproducto	t _r (min)	M ⁺ calculada	M ⁺ observada	Δm (ppm)	EIC	MS
P9	 <chem>C14H26O6N4Gd</chem>	1.89	504.1097	504.1104	1.39		
P10	 <chem>C22H43O11N5Gd</chem>	2.06	711.2206	711.2221	2.11		
P11	 <chem>C15H26O6N4Gd</chem>	2.11	516.1097	516.1052	-8.33		

Etiqueta	Fotoproducto	t_R (min)	M^+ calculada	M^+ observada	Δm (ppm)	EIC	MS
P12	 <p style="text-align: center;">Gd^{3+}</p> <p style="text-align: center;">$C_{13}H_{24}O_9N_4Gd$</p>	2.16	538.0787	538.0794	1.30		
P13	 <p style="text-align: center;">Gd^{3+}</p> <p style="text-align: center;">$C_{17}H_{30}O_8N_4Gd$</p>	2.19	576.1309	576.1284	-5.9		
P14	 <p style="text-align: center;">Gd^{3+}</p> <p style="text-align: center;">$C_{14}H_{26}O_5N_4$</p>	3.57	331.1976	331.1994	5.43		

Etiqueta	Fotoproducto	t _r (min)	M ⁺ calculada	M ⁺ observada	Δm (ppm)	EIC	MS
P15	 <chem>C13H24O5N4</chem>	3.57	317.1819	317.1834	4.73		
P16	 <chem>C15H28O6N4</chem>	5.81	361.2082	361.2056	-7.2		
G	 <chem>C16H26N4O8^{158}Gd^{3+}</chem>	6.05	560.0995	560.1027	5.71		

Etiqueta	Fotoproducto	tr (min)	M ⁺ calculada	M ⁺ observada	Δm (ppm)	EIC	MS
P17	 <p>C₁₆H₂₆N₄O₉Gd</p>	7.83	576.0945	576.0971	4.51		
P18	 <p>C₁₅H₂₆O₆N₄Fe</p>	8.52	414.1202	414.124	9.18		
P19	 <p>C₁₅H₂₅O₇N₄Fe</p>	8.93	429.1073	429.1090	3.96		

Etiqueta	Fotoproducto	t _R (min)	M ⁺ _{calculada}	M ⁺ _{observada}	Δm (ppm)	EIC	MS
P20	 <chem>C15H24O7N4Fe</chem>	9.36	428.0995	428.1016	4.91		

t_R: Tiempo de retención. M⁺_{calculada}: masa calculada/masa teórica. M⁺_{observada}: masa observada/experimental. Δm: diferencia de masa. EIC: cromatograma de iones extraídos. MS: espectro de masas.

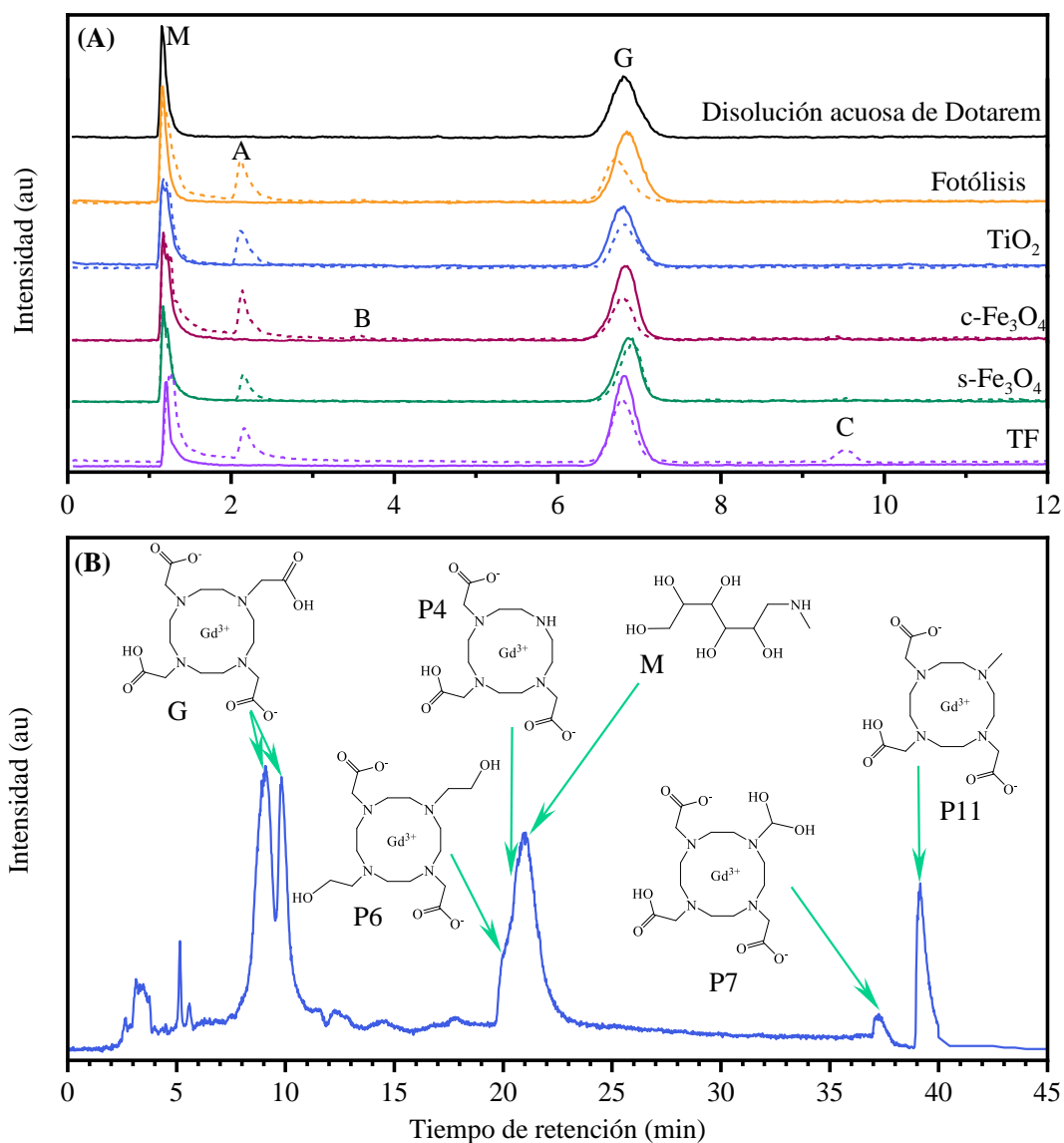


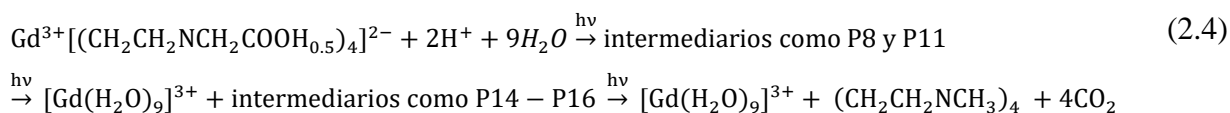
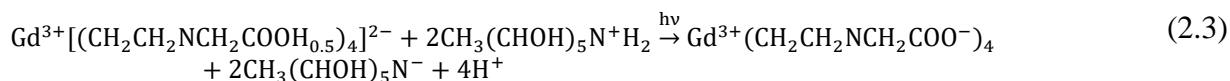
Figura 2.10 Cromatogramas HPLC-ESI(+)-QToF-MS de una disolución de Dotarem (A) antes (línea continua) y después (línea punteada) de 240 min de irradiación UVC, columna AS4-SC (4.0 × 250 mm) y (B) después de 240 min de irradiación UVC en presencia del TiO₂, columna Luna HILIC (4.6 × 150 mm). M = meglumina, G = gadoterato. Picos A, B, C, P4, P6, P7 y P11 son fotoproductos discutidos en el texto.

2.3.4 Mecanismo de fotoconversión de Dotarem

Los mecanismos involucrados en la generación de especies reactivas (RS) durante los procesos fotolíticos y fotocatalíticos pueden ser complejos. Sin embargo, es posible proponer ecuaciones para la producción de RS mediante mecanismos globales, considerando los TPs

identificados y las condiciones experimentales: flujo de N₂, radiación UVC y el pH de la disolución acuosa.

Por razones prácticas, todas las ecuaciones se plantearon con base en las especies predominantes H₂A⁺. Al inicio de la reacción fotocatalítica, las burbujas de nitrógeno inhiben la generación de ROS debido a que el flujo inerte remueve el oxígeno disuelto en la disolución acuosa. Por lo tanto, la conversión fotocatalítica debe ser inducida por protones, los cuales se obtienen de la deprotonación de los grupos carboxilos del gadoterato y del grupo amino secundario de la meglumina, como se muestra en la Ec. 2.3 El aumento en la concentración de los H⁺ ocasiona una disminución en el valor de log(K_{Gd-DOTA}) (17.2 a pH 7.4 cambia a 9.5 a pH 4.0) [26]. Una disminución en la estabilidad termodinámica y la descarboxilación del gadoterato promueve la liberación del Gd³⁺ y produce CO₂ como subproducto. Los productos P8 y P11 son intermediarios obtenidos por la descarboxilación parcial del complejo. Además, los productos derivados de DOTA libres del ion Gd (P14–P16) experimentan al menos una descarboxilación, indicando que estos compuestos son intermediarios del mecanismo global que se ilustra en la Ec. 2.4.



Después, el Gd³⁺ se coordina a nueve moléculas de agua [89], se reduce a Gd²⁺ y el H₂O se oxida generando HO• y H⁺ (Ec. 2.5). Posteriormente, el ion Gd²⁺ se oxida y genera un electrón (e⁻) (Ec. 2.6). Debido a que los iones trivalentes del grupo de las tierras raras presentan transiciones electrónicas en el intervalo del espectro electromagnético desde el UV hasta el IR-cercano [90,91], otra ruta para producir RS a partir de las transiciones electrónicas del Gd³⁺ se muestra en la Ec. 2.7. Pues de acuerdo con el diagrama de Dieke y el espectro de excitación del Gd³⁺, estos iones muestran líneas asociadas a transiciones electrónicas alrededor de 254 nm. Una transición electrónica prohibida del estado basal ⁸S al estado excitado ⁶D_{9/2} demanda un valor de ν = 39500 cm⁻¹. Por lo tanto, la radiación emitida por la lámpara utilizada en estos

experimentos (Figura 2.11 [92]) satisface este requerimiento energético, pues $\nu = 1/\lambda$ donde $\lambda = 253.16$ nm. Considerando los niveles energéticos intermedios, las transiciones electrónicas ${}^6P_J \rightarrow {}^6D_{9/2}$ y ${}^6I_J \rightarrow {}^6D_{9/2}$ son factibles. Además, se sabe que el tiempo de relajación para el estado ${}^6P_{7/2}$ es 7 ms (para cristales de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) debido a la gran distancia entre el estado ${}^6P_{7/2}$ y el estado basal [90,93]. El par e^-/h^+ generado durante esta transición puede inducir reacciones redox para la producción de RS, como se indica en las Ecs. 2.8–2.12. Debido a la limitada disposición de O_2 , la presencia de especies donadoras y el potencial estándar del par Gd^{3+}/Gd ($E^\theta = -2.28$ V), la producción de H_2 a partir de la descomposición del agua es factible [94–97].

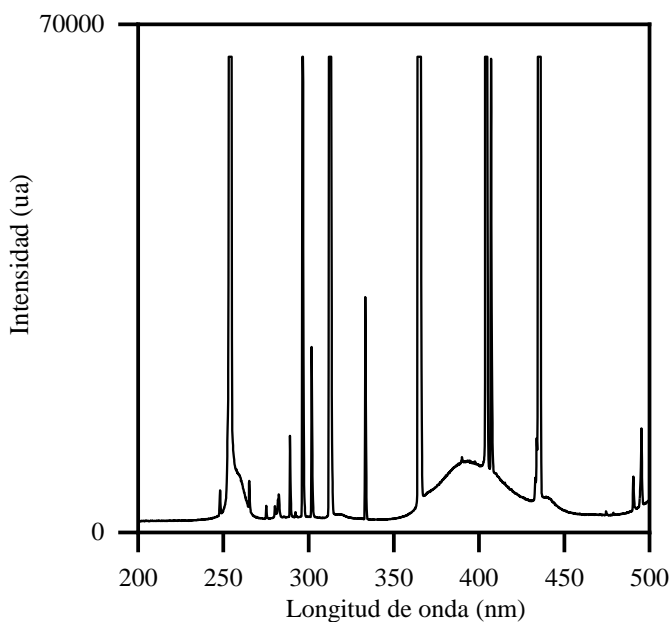
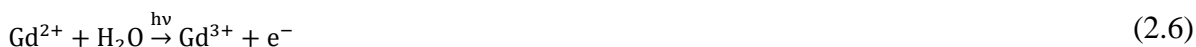
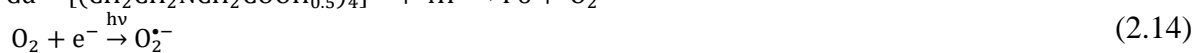
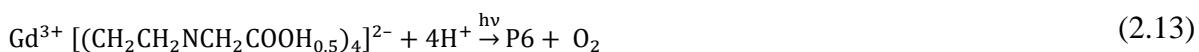
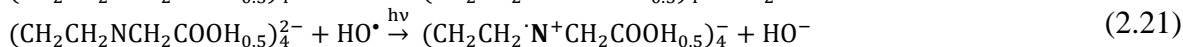
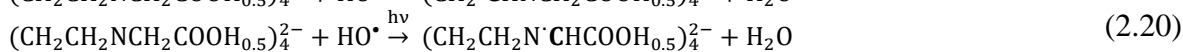
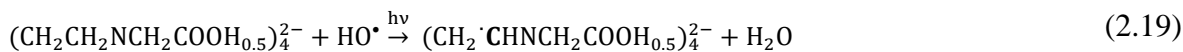


Figura 2.11 Espectro UV-vis de la lámpara utilizada en los experimentos de fotodegradación de Dotarem [92].

Por otra parte, la identificación de P2, P4, P6–P9, P11–P13, P17 y P18 como TPs hidroxilados siguiere la intervención de ROS, las cuales deben haber sido generadas a partir de O₂ producido durante la fotólisis del Dotarem. En la Ec. 2.13 se propone la ruta más probable de obtención de oxígeno, debido a que P6 fue uno de los TPs más abundantes. La concentración restringida de este elemento disminuye la probabilidad de la formación de RS mediante los mecanismos fotocatalíticos típicos (Ecs. 2.14–2.18), mientras que las reacciones propuestas en las Ecs. 2.7–2.10 son más factibles.



Finalmente, la producción de especies radicales del ligante DOTA es descrita en las Ec. 2.19–2.21. De acuerdo por el mecanismo propuesto por Avraham et al., el ligante DOTA reacciona con los radicales HO[•] por la sustracción de hidrógeno del α-C a la amina, obteniendo dos especies [•]DOTA (Ecs. 2.19 y 2.20). Además, estos autores propusieron que otras especies [•]DOTA podrían obtenerse mediante una transferencia de electrones, donde el radical está centrado en N⁺ (Ec. 2.20) [98]. Los TPs como P1, P4, P9, P12 y P15 se pueden producir mediante la vía representada en la Ec. 2.21, donde la amina terciaria generada se hidroliza originando formaldehído y los productos identificados previamente.



En la separación cromatográfica de interacciones hidrofílicas se obtuvo el espectro de masas que aparece en la Figura 2.12. El ion molecular M⁺ = 679.6545 se identificó como una amina terciaria, cuyos fragmentos corresponden a especies [•]DOTA. Estos resultados concuerdan con los intermediarios y las rutas de terminación en reacciones de DOTA con HO[•] propuestas por Avraham et al [98].

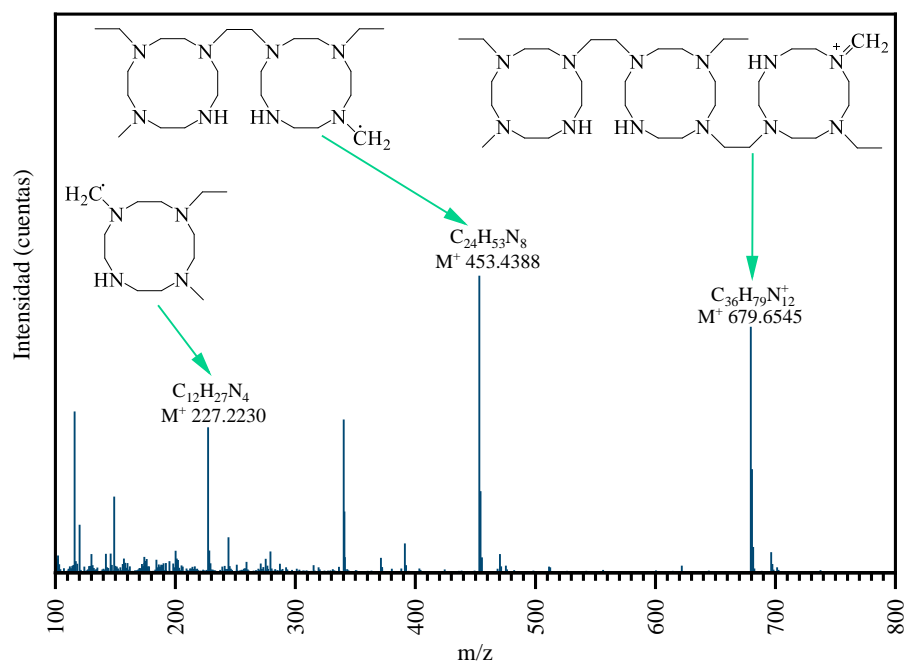


Figura 2.12 Espectro de masas de la amina terciaria (C₃₆H₇₉N₁₂⁺) y sus principales fragmentos.

2.3.5 Reducción de la titania durante la conversión fotocatalítica del Dotarem

Las complejas interacciones entre el fotocatalizador y el gadoterato de meglumina bajo radiación UVC impiden un estudio detallado de los fenómenos que toman lugar durante las reacciones fotocatalíticas. Aunque los mecanismos propuestos en la sección previa explican la generación de la mayoría de las RS y TPs, es necesario enfatizar algunas reacciones que pueden ocurrir en sistemas fotocatalíticos usando TiO₂, Fe-catalizadores y el compuesto TF.

Primero, cuando el TiO₂ es usado como fotocatalizador tres mecanismos globales pueden ocurrir independiente y simultáneamente: (i) generación de RS mediante un proceso fotolítico, (ii) generación de RS por rutas que solo involucran al TiO₂ y (iii) generación de RS por mecanismos que implican transferencia de carga (CT) entre el complejo Gd-DOTA y la superficie del TiO₂. En la literatura, las reacciones que ocurren durante la fotocatalisis con TiO₂ han sido descritas exhaustivamente [94,99–103] y de forma general, la producción del par e⁻/h⁺ se resume en la Ec. 2.22. Después, las reacciones de oxidación que aparecen en las Ecs. 2.8–2.12 y 2.14–2.18 tendrían lugar.



Por otro lado, cuando una molécula se adsorbe sobre la superficie del TiO_2 en un sistema irradiado, un e^- fotoexcitado (de la molécula adsorbida) es expulsado de la banda de conducción (CB) del semiconductor en un proceso denominado transferencia de carga ligante-metal (LMCT) [104]. Con base en esta información, en las Ecs. 2.23 y 2.24 se describen los mecanismos LMCT entre el Gd-DOTA y el TiO_2 . De acuerdo con la Ec. 2.24, el semiconductor TiO_2 se reduce y una característica distintiva de este fenómeno es el cambio en la coloración del material (de blanco a oscuro). Durante los experimentos realizados con las nanopartículas de TiO_2 , este cambio de color se observó, al terminar la reacción el semiconductor se separó y se secó al aire, recuperando su tonalidad blanquecina (Figura 2.13).

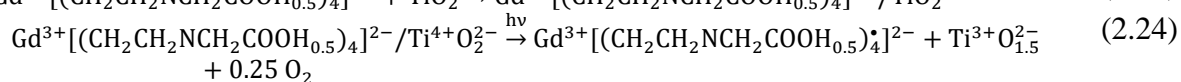
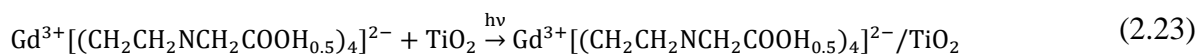


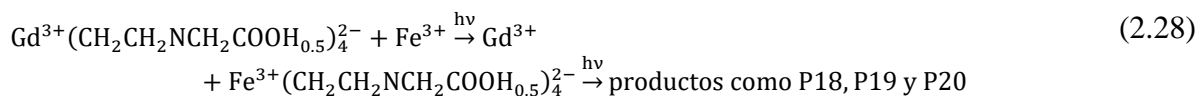
Figura 2.13 TiO_2 (A) después de ser usado en la fotocatalisis de Dotarem y (B) después de secarse en atmósfera de aire.

2.3.6 Identificación de derivados de Fe-DOTA producidos mediante transmetalación

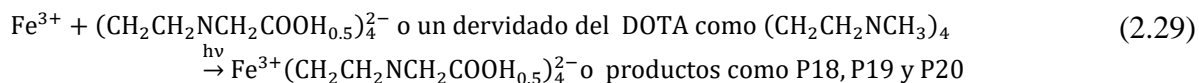
En las fotoreacciones donde se utilizaron materiales con hierro, dos procesos químicos pudieron llevarse a cabo independiente o simultáneamente: la generación de RS y reacciones de transmetalación. En primer lugar, la obtención de RS puede ser promovida por la oxidación y la reducción del metal de transición, como se muestra en las Ecs. 2.25–2.27. Después, algunas reacciones consecutivas pueden tener lugar, sin embargo, las reacciones de las Ecs. 2.11, 2.12, 2.14–2.18 y 2.27 son menos favorables por la limitada concentración de O₂ en el sistema. Estos mecanismos han sido ampliamente discutidos con anterioridad por diversos autores [97,105].



Por otro lado, los productos P18, P19 y P20 son resultado de reacciones de transmetalación entre iones de gadolinio y hierro. Una ruta general para describir este mecanismo se muestra en la Ec. 2.28, donde los iones de Fe³⁺ desplazan al Gd³⁺ del ligante DOTA para producir complejos más estables, a pesar de la alta estabilidad termodinámica del Dotarem [26]. Entonces, el Gd³⁺ participa en las reacciones descritas en las Ec. 2.5–2.7 y los complejos Fe-DOTA experimentan reacciones redox para formar complejos como los TPs P18–P20.



En la Ec. 2.29 se presenta otra alternativa para obtener los compuestos P18–P20, la cual involucra la coordinación del Fe³⁺ al ligante DOTA o alguno de sus derivados (como los indicados en la Ec. 2.4).



En los sistemas estudiados, los mecanismos descritos anteriormente pueden ocurrir de manera independiente o híbrida. Con base en los TPs identificados y los mecanismos discutidos, una ruta de conversión global del Dotarem es descrita en la Figura 2.14, donde se omiten

intermediarios. Es importante señalar que los TPs identificados fueron detectados en diferentes tiempos de reacción en todos los sistemas estudiados, con excepción de los complejos de hierro (P18–P20) y P5, los cuales solo se detectaron en sistemas donde se usaron catalizadores con Fe y la fotólisis. Distintas reacciones, como transferencia de electrones, reducción, oxidación y transmetalación tuvieron lugar para la formación de los TPs identificados y los intermediarios. Para proponer una ruta más detallada (para cada sistema estudiado) que involucre todos los intermediarios, iones, complejos y radicales involucrados en cada etapa de las reacciones redox, los procesos foto-inducidos deben ser monitoreados por una combinación de técnicas cromatográficas, espectrométricas, espectroscópicas y ópticas. Además, la cuantificación de los gases generados (H_2 , O_2 , CO_2 y/o CO) debe ser realizada con un sistema de cromatografía de gases.

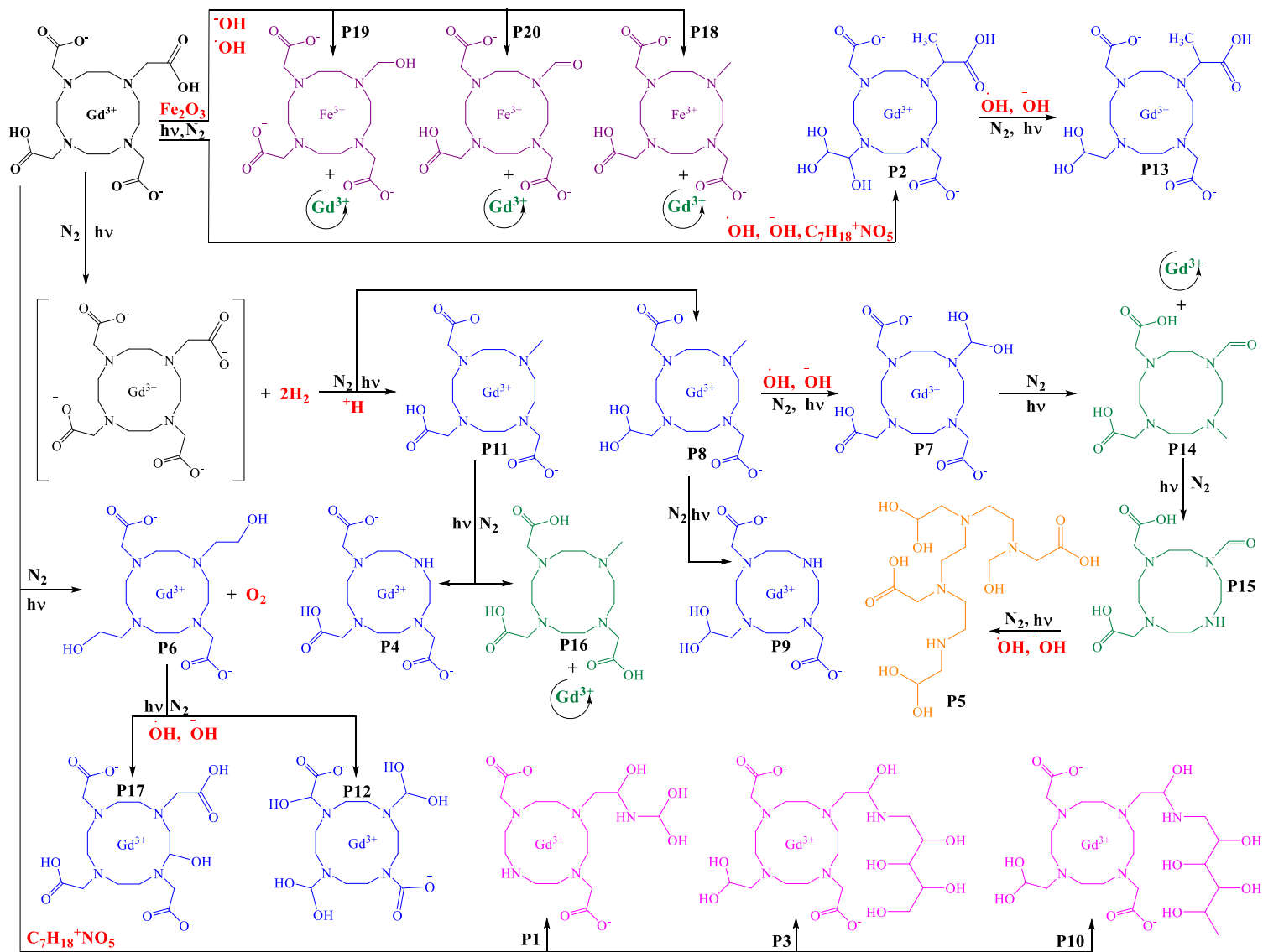


Figura 2.14 Ruta general de conversión del Dotarem inducida por luz UVC en ausencia y presencia de diferentes fotocatalizadores.

Conclusiones

La conversión de Dotarem mediante fotólisis fue más eficiente que los sistemas fotocatalíticos usando $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (TF) y TiO_2 . Sin embargo, la fotocatalisis con TF alcanzó un 29 % de conversión de Dotarem, a pesar de que solo contenía un 76% de la fase cristalina anatasa. Adicionalmente, el contenido de maghemita en el fotocatalizador (<3%) facilitó la recuperación del composito usando un imán comercial. Estas características impulsan la aplicación de este tipo de materiales para la eliminación eficiente de compuestos orgánicos.

La propuesta de una ruta global para la fotoconversión de Dotarem fue factible gracias a la identificación de varios TPs. La correlación entre las propiedades fisicoquímicas y la estructura química de los productos aquí reportados permitió detallar mecanismos que explican la generación de todas las RS. En los sistemas fotocatalíticos, la deprotonación del Dotarem, la atmósfera inerte y la liberación del ion gadolinio del ligante DOTA juegan un rol crucial en la generación de RS a partir del medio acuoso y el gadoterato en sí mismo.

Por otra parte, la reducción del TiO_2 fue evidenciada con el cambio de color de los polvos usados en la reacción fotocatalítica. Esta reducción es atribuida a un fenómeno de transferencia de carga ligante-metal y el flujo inerte. Finalmente, en las fotoreacciones en presencia de materiales con hierro, se identificaron por primera vez derivados de Fe-DOTA y se demostró la transmetalación entre el Gd^{3+} y el Fe^{3+} . En conjunto, estos resultados proveen nueva información sobre el comportamiento ambiental de este tipo de contaminantes.

CAPÍTULO III. ADSORCIÓN DE GADOLINIO IÓNICO SOBRE MATERIALES CARBONÁCEOS Y ZEOLÍTICOS

3.1 Antecedentes

Los elementos de tierras raras tienen un rol crucial en el desarrollo económico y tecnológico a nivel mundial [106]. El uso de este conjunto de elementos en aplicaciones de diversa índole ha generado un notable aumento de su concentración en aguas superficiales alrededor del mundo. Debido a esto, el estudio de su ocurrencia, especiación, destino, toxicidad y eliminación en sistemas acuáticos es apremiante [107,108].

Particularmente, el gadolinio es un elemento del grupo de los lantánidos cuyas propiedades ópticas y magnéticas lo han posicionado como el elemento más usado en la preparación de agentes de contraste usados en diagnósticos por MRI [89]. En el capítulo anterior, se demostró que la exposición de Dotarem a radiación UVC conduce a la liberación del Gd^{3+} del ligante DOTA [109], y considerando el aumento en el uso de GBCAs y la estrecha relación entre su excreción y el incremento de la concentración de Gd_{ant} en agua [89,110], es imperativo el desarrollo de metodologías que garanticen su recuperación de matrices complejas.

En la literatura, las estrategias y técnicas para la recuperación de este elemento se basan en los procesos de adsorción, filtración, precipitación, intercambio iónico y osmosis inversa. Primero, se reportó la adsorción-desorción de Gd^{3+} sobre carbón activado, optimizando el tiempo de equilibrio y evaluando el efecto del pH y la presencia de iones en la matriz durante el proceso de adsorción [111]. Después, en Estados Unidos de América se desarrolló una metodología rentable para separar $Gd(NO_3)_3$ de agua pesada (2H_2O) empleada en procesos nucleares. Primero, se caracterizaron diferentes lotes de agua contaminada con Gd^{3+} y posteriormente, la recuperación del lantánido se realizó en cuatro etapas: (i) Precipitación del ion gadolinio usando $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ para obtener $GdPO_4$. (ii) Formación de $Gd(NO_3)_3$ utilizando nitrato de sodio, potasio y amonio. (iii) Evaluación de tratamientos electroquímicos y biológicos. (iv) Centrifugación, filtración e incineración de las algas empleadas en el tratamiento biológico [112]. Posteriormente, se estudió la recuperación de gadolinio trivalente de una disolución que también contenía europio (3.5 wt%). La separación de estos dos elementos de tierras raras se llevó a cabo en tres etapas: (i) Reducción del Eu^{3+} a Eu^{2+} . (ii) Precipitación del europio mediante

la formación de Eu_2O_3 . (iii) Precipitación del ion gadolinio empleando ácido oxálico o hidróxido de amonio [113]. Por otra parte, la eliminación de gadolinio iónico de un efluente de tratamiento a nivel planta piloto fue explorado. En las etapas de floculación, sedimentación y microfiltración la concentración de Gd^{3+} no cambió y cuando el efluente se hizo pasar a través de una membrana de osmosis inversa, se logró reducir 99.85% de la concentración del lantánido ($0.39 \text{ nmol kg}^{-1} \rightarrow 0.59 \text{ pmol kg}^{-1}$) [114]. Después, se reportó la sorción de gadolinio (iónico y en GBCA) disuelto en sangre y disoluciones dializadas, empleando sílice nanoestructurada y funcionalizada con 1-hidroxi-2-diona. En comparación con el carbón activado y el fosfato de circonio (los materiales más usados en diálisis); las sílices nanoestructuradas mostraron una afinidad de adsorción de Gd^{3+} y GBCAs notablemente superior. También, se determinó que la adsorción de GBCAs es más rápida y eficiente que la del gadolinio iónico [68]. Por otra parte, se planteó la capacidad de adsorción de gadolinio iónico sobre compositos heteropolimetalo-sílice (CsMVP/SBA-15). Se reportó que la adsorción de Gd^{3+} era más efectiva a pH 4 y empleando un composito con 30% de CsMVP, pues en este sistema la capacidad máxima de adsorción fue 10.992 mg g^{-1} . Además, se informó que en los sistemas estudiados la adsorción del ion gadolinio fue espontánea, endotérmica y durante este proceso se liberaron tres protones por la adsorción de un ion de Gd^{3+} [115]. Luego, como alternativa de tratamiento a pacientes con fibrosis sistémica nefrogénica, se evaluó la adsorción y desorción de Gd^{3+} sobre láminas de óxido de grafeno coloidales en bolsas de diálisis. Se describieron los efectos del pH, la temperatura y la fuerza iónica sobre el proceso de adsorción alcanzando una capacidad de adsorción máxima de 286.86 mg g^{-1} [116]. Posteriormente, se estudió la adsorción de Gd^{3+} sobre un material multifuncional compuesto de nanotubos de carbono recubiertos con quitosano grabado y funcionalizado con esferas magnéticas. La selectividad del material se probó con una disolución acuosa de Gd^{3+} , Ce^{3+} y La^{3+} . Se determinó una capacidad de adsorción de Gd^{3+} de 88 mg g^{-1} , mientras que la del Ce^{3+} y el La^{3+} fue 2.23 y 2.50 mg g^{-1} , respectivamente [117]. Después, se evaluó la recuperación del ion gadolinio de una disolución que también contenía al ion cobalto. La separación se llevó a cabo en una resina Dowex HCR-S/S y se evaluó el efecto del pH, el tiempo de contacto, la concentración inicial de los iones, la dosificación de la resina y la temperatura. Se demostró que la capacidad de adsorción (66 mg L^{-1}) de la resina permanecía constante en un intervalo de pH de 2 a 7. Los datos termodinámicos mostraron que el proceso fue endotérmico y espontáneo. Finalmente, se determinó que la regeneración de la resina con

una disolución de NaCl (10% v/v) lograba desorber el 67.32% del gadolinio iónico [118]. En otra investigación se comparó la adsorción del ion gadolinio sobre cuatro adsorbentes: cenizas de cáscara de arroz, una resina y compositos resina-sílice en polvo y gel. Los materiales mostraron una alta afinidad por el Gd^{3+} , obteniendo capacidades de adsorción entre 133 y 229 $mg\ g^{-1}$ [119]. Posteriormente, Gao modificó sílice SBA-15 empleando cloruro de fosforilo y ácido fosfónico. A pesar de que la sílice modificada tenía una superficie específica ($669.7\ m^2\ g^{-1}$) menor que la de su precursor ($942.6\ m^2\ g^{-1}$), su capacidad de adsorción fue $1.3\ mmol\ g^{-1}$, mientras que la de la sílice fue $0.2\ mmol\ g^{-1}$, debido a que el gadolinio iónico se coordinó al ácido fosforoso en la superficie del material. La selectividad de la sílice modificada se evaluó en presencia de otros iones (Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} y Lu^{3+}). El material no mostró selectividad entre los lantánidos debido al carácter fuertemente ácido de estos elementos. Sin embargo, la afinidad hacia los iones estudiados fue sobresaliente, pues el coeficiente de distribución (K_d) de todos los iones fue del orden 10^4 [120]. Por otra parte, se propuso la síntesis de materiales tridimensionales para la adsorción selectiva del ion gadolinio. Los compositos estaban constituidos por películas interconectadas de sílice y quitosano grabado. Se determinó que el pH de la disolución influía considerablemente en la adsorción del gadolinio iónico, pues a valores básicos de pH los grupos amino del material se desprotonan y se coordinan al ion gadolinio. El material más prometedor para la recuperación del Gd^{3+} presentó una capacidad de adsorción de $51.36\ mg\ g^{-1}$ y valores de coeficientes de distribución que sugieren una alta selectividad respecto a otros lantánidos iónicos como el disprosio, neodimio, praseodimio y terbio. Los parámetros termodinámicos obtenidos indican que el proceso fue endotérmico y espontáneo. Además, este material mantuvo más del 50% de su capacidad de adsorción después de cinco ciclos de regeneración [121]. Por otro lado, se reportó la preparación de nitruro de carbono grafitico para la adsorción de gadolinio iónico. Se evaluó el efecto del tiempo de contacto, el pH y la capacidad de adsorción y recuperación de Gd^{3+} en función de la dosificación del nitruro de carbono grafitico. Se demostró que el equilibrio del sistema se alcanzaba en 40 minutos y que la capacidad de adsorción incrementaba en función del pH y decrecía con el aumento de la dosificación del material [122]. Posteriormente, se evaluó la cinética, termodinámica y mecanismos de adsorción de Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} e Yb^{3+} sobre un composito de Fe^0 soportado en montmorillonita. Se determinó que la adsorción de los lantánidos es más favorable a $pH > 4$. El estudio cinético demostró que el equilibrio se alcanzaba rápidamente (8-

15 minutos), debido a la porosidad del material y a la dispersión de las partículas cero valentes sobre la arcilla. La capacidad máxima de adsorción del ion gadolinio sobre el composito fue de 268.10 mg g⁻¹, el proceso fue exotérmico y espontáneo [123]. Después, se evaluó la adsorción del ion gadolinio sobre poliestireno funcionalizado con éteres corona. Los datos experimentales fueron complementados con simulaciones de dinámica molecular. Se determinó que la capacidad de adsorción aumentaba en función del tipo de éter y del porcentaje de recubrimiento del poliestireno. La capacidad de adsorción teórica del material fue 1.83 mg g⁻¹, mientras que la experimental fue de 1.76 mg g⁻¹ [124]. Otro estudio, reportó la adsorción de Gd³⁺ sobre clinoptilolita ácida modificada. Además del efecto del ácido, se estudió el efecto de la concentración inicial del ion, el pH y la temperatura de calcinación de la zeolita modificada. Los experimentos se realizaron con granos milimétricos de clinoptilolita ácida (tratada con H₂SO₄ 1 mol L⁻¹) y se demostró que la capacidad de adsorción disminuía al aumentar la concentración inicial de gadolinio iónico y que el tratamiento térmico de la zeolita afectaba su capacidad de adsorción. Al optimizar los parámetros experimentales la capacidad de adsorción de Gd³⁺ fue 8.2 mg g⁻¹, [125]. Por otra parte, se propuso la síntesis de copolímeros (divinilbenceno-ácido metacrílico) grabados con el objetivo de recuperar lantánidos. El intervalo de pH óptimo para la separación de lantánidos fue de 4–7 y la capacidad máxima de adsorción de Gd³⁺ fue 0.5 mmol g⁻¹ [126]. Después, se reportó la cinética, equilibrio y termodinámica de adsorción de La³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺ y Gd³⁺ sobre tierras diatomeas naturales y modificadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). La dosificación óptima fue 4 g L⁻¹ y el material modificado con CTAB incremento el porcentaje de recuperación de los lantánidos iónicos. En el caso particular del ion gadolinio, el tiempo de equilibrio se alcanzó a los 60 min y la capacidad de adsorción incrementó de 92.59 a 156.25 mg g⁻¹ cuando las tierras diatomeas se modificaron con CTAB. El proceso fue exotérmico y espontáneo y la energía de activación fue 21.27 kJ mol⁻¹ para las tierras diatomeas naturales y 18.39 kJ mol⁻¹ para el adsorbente modificado. Ambos valores son característicos de fisisorción [127]. Finalmente, se evaluó la adsorción y separación de los iones gadolinio y terbio en una resina copolimérica macroporosa (estireno-divinilbenceno). El tiempo de equilibrio se alcanzó en 120 min y el pH óptimo de trabajo fue 6. Los estudios de adsorción se realizaron en presencia de NaNO₃ y la capacidad máxima de adsorción de Gd³⁺ fue 32.3 mg g⁻¹. En función del coeficiente de

distribución de los iones bajo estudio, se determinó un factor de separación (Tb^{3+}/Gd^{3+}) máximo de 2.31 [128].

De lo anterior podemos inferir que la complejidad de las matrices que contienen al ion gadolinio y la similitud de las propiedades fisicoquímicas de los lantánidos ha ocasionado que el mayor reto en el desarrollo de métodos de recuperación o separación de este elemento sea la selectividad [108,117]. En este contexto, el desarrollo de adsorbentes grabados es la alternativa más prometedora [129], pues este proceso fisicoquímico ha mostrado superioridad en el porcentaje de recuperación de gadolinio iónico. Además, este método es eficiente incluso en bajas concentraciones, es rentable y es sustentable en términos de implementación, operación y mantenimiento a gran escala [108].

En este capítulo se propone la preparación de un biocarbón grabado a partir de residuos de café para adsorber gadolinio iónico en distintas matrices. El café es la segunda bebida más consumida en el mundo y su ingesta va en aumento [130]. Este suele prepararse por el método de extracción por goteo, generando 2 kg de residuos húmedos por cada kg de café empleado [46] y más de la mitad de estos residuos son vertidos en rellenos sanitarios [131]. Un porcentaje muy pequeño de estos residuos es revalorizado, destacado su uso en materiales de construcción, la obtención de fertilizantes, la preparación de biocarbones y la producción de biodiesel [45,46].

El proceso de obtención de biocarbones a partir de residuos de café (CCWs) se caracteriza por una etapa de pretratamiento, seguido de la carbonización o la activación y finalmente el lavado del producto. El pretratamiento de los residuos tiene por objetivo la eliminación de impurezas y la homogenización de la muestra. Generalmente incluye el lavado, secado y molienda de los residuos. Por otra parte, la carbonización suele realizarse en un intervalo de temperatura entre 300–950 °C durante 1–4 h, dando como resultado materiales con un bajo contenido de cenizas. La etapa de activación puede realizarse antes y/o después de la carbonización de los residuos, con la finalidad de obtener carbones funcionalizadas con una superficie específica alta. Entre los agentes más usados destaca el uso de HCl [132,133], H_3PO_4 [134–138], H_2SO_4 [139], KOH [140–149], $ZnCl_2$ [131,134,138,140,150,151], $FeCl_3$ [152,153], N_2 [137,140,150,152,154–158], CO_2 [133,137,140,141,146,150,152,157–162] y vapor de agua [136,150,163]. Los ciclos finales de lavado con agua se realizan para eliminar cualquier impureza residual de la superficie

del carbón. Por otra parte, una etapa opcional entre el pretratamiento y la carbonización es la inmersión o impregnación de los residuos de café, donde el uso de disoluciones carbonatadas (K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) favoreció la obtención de carbones con valores de superficie específica entre 700–1300 $m^2 g^{-1}$ [132]. El calentamiento por microondas también ha sido explorado, dando como resultado carbones con valores de superficie de 357 $m^2 g^{-1}$ [164].

Este tipo de materiales han sido usados para la adsorción de iones de Pb^{2+} [134], Cd^{2+} [134], Zn^{2+} [140], Hg^{2+} [140], UO_2^{2+} [155] y Cr^{3+} [139]; colorantes de distinta naturaleza: azul de metileno [138,149,153,161], azul de bromotimol [149], eritrosina B [149], naranja de metilo [153,161] y rodamina B [147,153]; agentes tóxicos como formaldehído [150], H_2S [141,151] y As^{5+} [162]; contaminantes emergentes como monuron [165], ácido salicílico [166], diclofenaco [166], cafeína [166] y amoxicilina [148]; y gases de efecto invernadero como NO_2 [133], CH_4 [142], CO_2 [143,144,159,160] y vapor de agua [167]. También, destaca su uso como catalizadores en la reducción electroquímica de oxígeno [131] y en la reducción de *p*-nitrofenol [158]. Finalmente, en el campo de las aplicaciones energéticas este tipo de biocarbones se emplean en celdas solares sensibilizadas con colorantes [131], para almacenar energía electrostática como capacitores de doble capa [156], almacenamiento de litio [163], como ánodos en celdas de combustible microbianas [145] y en la generación de H_2 y CO [162].

3.2 Metodología

3.2.1 Determinación del contenido de humedad y cenizas de los residuos de café

Las determinaciones y experimentos de esta sección se realizaron con residuos de café proporcionados por The Italian Coffee Company (Avenida San Claudio S/N, Cd. Universitaria, Puebla, Pue.). El contenido de humedad se determinó por gravimetría. Primero, se pesaron 2 g de residuos de café en un crisol previamente seco. Después, el crisol con la muestra se colocó en una estufa hermética Lab-Line a 70 °C por 2 h. Posteriormente, el crisol con la muestra se pesó y se introdujo nuevamente a la estufa, este paso se repitió hasta que el peso de la muestra no cambió. El porcentaje de humedad se calculó por diferencia de peso entre la muestra inicial y la muestra seca.

Por otra parte, el contenido de cenizas de la materia prima se obtuvo de la siguiente manera: dos naves de cerámica se colocaron en el interior de un horno tubular Carbolite Gero a 550 °C

durante 2 h. Después, las naves se enfriaron en un desecador. Cuando las naves estaban a temperatura ambiente, se añadió 2 g de residuos de café en cada una y se calcinaron durante 2 h a 550 °C en atmósfera de aire. Finalmente, las cenizas resultantes se pesaron y el resultado fue reportado en porcentaje en peso.

3.2.2 Preparación de los materiales carbonáceos

Después de la recolección de los residuos, estos se mantuvieron a 70 °C durante 24 h para eliminar el exceso de humedad. Posteriormente, se cribaron en un tamizador Retsch, AS-200 para separar partículas retenidas entre las mallas 20 y 25 ($d = 0.71$ mm). Esta fracción se reservó en un higrostató (H_2SO_4 20% v/v) a temperatura ambiente para mantener la humedad del material. A continuación, 9 g de residuos de café se pusieron en contacto con 55 mL de Dotarem + 4% v/v de ácido acético (Tabla 3.1). El sistema se agitó magnéticamente (400 rpm) durante 1.5 h a temperatura ambiente. Después, la materia prima impregnada se decantó y se secó durante 12 h a 70 °C. Luego, los residuos se carbonizaron 1 h a 600 °C en un horno tubular MTI Corporation modelo GSL-1100X bajo atmósfera de nitrógeno (25 mL min^{-1}) con una velocidad de calentamiento de 25 °C min^{-1} .

Tabla 3.1. Concentración de Dotarem en las disoluciones de impregnación del café.

Carbón	Concentración de Dotarem (g L⁻¹)
C-0	0
C-0.5	0.5
C-1	1
C-2.5	2.5

El carbón obtenido se puso en contacto con 90 mL de HCl (0.5 mol L^{-1}) y se agitó mecánicamente durante 1 h a temperatura ambiente. Enseguida, el carbón se lavó con 900 mL de agua desionizada hasta obtener un pH neutro. El carbón se decantó y se secó durante 12 h a 70 °C. Después, se puso en contacto con 300 mL de HNO_3 (0.5 mol L^{-1}) y se agitó mecánicamente durante 1 h a 50 °C. Finalmente, las muestras de carbón se lavaron vigorosamente con 900 mL de agua desionizada, se separaron y se secaron a 70°C durante 12 h.

3.2.2.1 Evaluación del proceso de secado e impregnación de los residuos de café

Se preparó un segundo lote de carbones, con el objetivo de desarrollar una metodología reproducible, homogenizar las características de la materia prima, optimizar las condiciones de secado e impregnación y evaluar el efecto de la matriz de impregnación.

Primero, los residuos de café se expusieron 2 h al sol y luego se secaron por 24 h a 70 °C. Los residuos secos (CS) se tamizaron para separar partículas de 0.71 mm de diámetro. Una porción de este material se colocó en un higrostató durante 24 h para mantenerlo con 30% de humedad y obtener residuos con humedad controlada (CH). Después, en 30 mL de una disolución de impregnación estándar (Dotarem 2.5 g L⁻¹ + 4% v/v de ácido acético) se suspendieron 5 g de CS o CH. Cada sistema se agitó vigorosamente por 1.5 h a temperatura ambiente, se recuperaron los residuos, se secaron y se reservaron. Posteriormente, 5 g de CS se pusieron en contacto con 30 mL de la disolución de impregnación estándar. Cada sistema fue agitado con una propela de dos paletas de vidrio a temperatura ambiente, evaluando dos tiempos de contacto, 4.5 y 24 h. Al finalizar, el material se secó y reservó. Por otro lado, una cantidad de CS se puso en contacto con disolución de impregnación acidificada (Tabla 3.2) y se mantuvo una relación masa/volumen de 167 g L⁻¹. Cada sistema se agitó vigorosamente durante 1.5 h y al finalizar los residuos de café se separaron para ser secados a 70 °C. Luego, cada lote de residuos fue carbonizado en las condiciones descritas en la sección anterior. Los carbones producidos se lavaron con 150 mL de una disolución de HNO₃ o una mezcla etanol-agua a 50 °C durante 1 h. Finalmente, los carbones se lavaron con 900 mL de agua desionizada hasta obtener un pH neutro. Los adsorbentes se decantaron y secaron a 70 °C.

3.2.2.2 Escalamiento del proceso de carbonización de los residuos de café

Se preparó un tercer lote de carbones siguiendo la metodología optimizada que se describe a continuación. Los residuos de café se expusieron al sol durante 2h, después se tamizaron y se recuperó 460 g de material homogéneo con un diámetro de partícula de 0.71 mm. Luego, el exceso de humedad se eliminó a 70 °C por 28 h. El material se expuso nuevamente al sol durante 3 h y después se secó en un horno tubular rotatorio OTF-1200X (MTI Corporation) en dos etapas: 1 h a 80 °C y 3h a 100 °C, aplicando lapsos de rotación (100 rpm) intermitentes con distintos ángulos de inclinación.

Tabla 3.2. Disoluciones empleadas en la preparación del segundo lote de carbones.

Carbón	Disolución de impregnación		Disolución de lavado
	Matriz	Dotarem (g L ⁻¹)	
CA-1	CH ₃ COOH, 4% v/v	0	HNO ₃ , 0.5 mol L ⁻¹
CA-2			etanol-agua, 50% v/v
CAGd-1	Orina sintética + 0.1% HNO ₃	2.5	HNO ₃ , 0.5 mol L ⁻¹
CAGd-2			etanol-agua, 50% v/v
CO-1	Orina sintética + 0.1% HNO ₃	0	HNO ₃ , 0.5 mol L ⁻¹
CO-2			etanol-agua, 50% v/v
COGd-1	Orina sintética + 0.1% HNO ₃	2.5	HNO ₃ , 0.5 mol L ⁻¹
COGd-2			etanol-agua, 50% v/v

Después, el material seco se suspendió en una disolución de impregnación (Tabla 3.3) y la relación masa/volumen fue 200 g L⁻¹. El sistema se agitó magnéticamente 1 h a 600 rpm, seguido de dos periodos de 15 min de agitación ultrasónica y 24 h de reposo. Posteriormente, el café impregnado se decantó y se extendió en una superficie plana por 24 h. El secado se realizó en etapas, iniciando con 4 h a 85 °C, después incrementó a 110 °C y se mantuvo por 24 h. Luego el material se colocó en el horno tubular rotatorio y se secó 4 h a 100 °C.

Los residuos se carbonizaron a 650 °C durante 5 h, con velocidades de calentamiento y rotación de 10 C min⁻¹ y 1 rpm, respectivamente. Al inicio, el flujo de nitrógeno fue 0.6 L min⁻¹ y al alcanzar los 300 °C se incrementó a 0.8 L min⁻¹. Los carbones se suspendieron en disoluciones ácidas a 50 °C, el carbón de café en HNO₃ (1 mol L⁻¹) y el carbón impregnado con Dotarem en HCl (0.5 mol L⁻¹) y después se agitaron por 1 o 2 h. Los adsorbentes se recuperaron, se lavaron con agua desionizada para eliminar impurezas residuales y se secaron a 70 °C. Los cálculos para el escalamiento del proceso de secado y carbonización se muestran en el Anexo D.

Tabla 3.3. Disoluciones empleadas en la preparación del tercer lote de carbones.

Carbón	Disolución de impregnación
CCW	No impregnado
CA	CH ₃ COOH, 4% v/v
CI	Dotarem 2.5 g L ⁻¹ + CH ₃ COOH, 4% v/v

3.2.3 Caracterización de los materiales carbonáceos y sus precursores

La caracterización de los materiales mediante adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía Raman y XRD se realizaron siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.2. Mientras que, la guía metodológica para el estudio de propiedades fisicoquímicas específicas de los materiales carbonáceos y sus precursores se describe a continuación.

a) Análisis termogravimétrico (TGA)

Primero, se pesaron dos fracciones de 0.5 g de sílice y cada una se colocó en un pesafiltros de vidrio para secarse a 120 °C durante 24 h. Después, a una fracción de sílice (S0) se le añadió 0.5 mL de agua desionizada y a la otra 0.5 mL de Dotarem (SI), se pesaron y se volvieron a secar durante 24 h a 120 °C. Este proceso se repitió hasta no observar cambios en la masa de las sílices.

Posteriormente, las mediciones termogravimétricas de las sílices, residuos de café secos e impregnados con una disolución de Dotarem (2.5 g L⁻¹) se realizaron en un equipo NETZSCH. Los análisis se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno y en un intervalo de temperatura de 25 a 900 °C. Finalmente, los datos obtenidos fueron analizados mediante el software TA Universal para obtener las curvas termogravimétricas diferenciales (DTG).

b) Fluorescencia de Rayos X de dispersión por longitud de onda (WDXRF)

La materia prima y muestras seleccionadas de carbón fueron molidas por separado en un mortero de ágata y los polvos obtenidos se tamizaron para retener partículas entre las mallas 060 y 100 (d=0.15 mm). Las muestras se analizaron sobre una membrana Mylar bajo atmósfera de helio en un espectrofotómetro Bruker modelo Tiger 8.

Por otra parte, una serie de muestras líquidas de las disoluciones de impregnación (antes y después de estar en contacto con los residuos de café) fueron analizadas para determinar la concentración de gadolinio. Se construyó una curva de calibración en un intervalo de concentraciones de 0 a 2.5 g L⁻¹, y se determinó que el límite de detección del instrumento (LD) era 11.3 mg Gd L⁻¹. Finalmente, 25 mL de disolución se vertieron en un portamuestras cilíndrico con fondo de membrana Mylar, las mediciones se realizaron bajo las condiciones de análisis antes descritas.

c) Espectroscopía infrarroja acoplada a reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro IR Nicolet 6700 Thermo Scientific equipado con un accesorio de ATR Smart iTR. Las muestras se analizaron sin tratamiento previo, colocando una pequeña cantidad del sólido sobre el portamuestras. La muestra se compactó ligeramente con ayuda de una espátula de plástico y después se cubrió y compactó con una punta cóncava del accesorio. La señal de fondo y los espectros de los materiales se colectaron con 64 escaneos por medición.

d) Microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDX)

El carbón fue tamizado para obtener polvos homogéneos (0.15 – 0.18 mm). En un portamuestras se adhirió cinta de carbono y se colocó sobre la cinta aproximadamente 0.02 g del material, eliminando el exceso. El análisis se realizó con un microscopio electrónico MAIA3 de Tescan en modo SEM acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) a 10 kV y WD de 7.06 mm.

e) Titulación potenciométrica

Todas las determinaciones se realizaron en un titulador potenciométrico Metrohm Titrando 809 a 21 °C siguiendo los pasos que se indican a continuación. Primero, se prepararon disoluciones buffer de pH 2, 4, 7, 10 y 13 para calibrar el instrumento. Entre cada medición, el electrodo se enjuagó con abundante agua desionizada eliminando el exceso de líquido antes de continuar con la siguiente determinación. En las titulaciones, se utilizó KNO_3 (22 mmol L^{-1}) como electrolito de fondo, NaOH (1 mol L^{-1}) como base y HNO_3 (0.5 mol L^{-1}) como ácido titulante. Para obtener el blanco de la medición, una disolución estándar compuesta de 45 mL KNO_3 y 300 μL de NaOH se colocó en una celda de vidrio. Luego, el sistema se aisló colocando una tapa de teflón con 3 orificios sobre la celda. En el orificio central se insertó un electrodo, en el orificio derecho una manguera de teflón que suministraba un flujo constante de nitrógeno (3 mL min^{-1}) y en el orificio izquierdo se introdujo la bureta del instrumento. En estas condiciones, la disolución se agitó magnéticamente durante 5 min y posteriormente se tituló con el programa DET_LENTA.

Después, la disolución estándar se puso en contacto con 0.1 g de muestra previamente lavada y tamizada. El sistema se aisló y se agitó magnéticamente a 600 rpm durante 2 h. Luego, se

suministró nitrógeno (3 mL min^{-1}) para eliminar el oxígeno disuelto y la agitación continuó por 1 h. Finalmente, la disolución con la muestra se tituló en las mismas condiciones que el blanco.

3.2.4 Estudios de adsorción de las sustancias urinarias y de gadolinio iónico

Los estudios de equilibrio de adsorción de creatinina y urea en disolución acuosa (pH 5.5) se realizaron a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ y en un intervalo de concentraciones de $1 - 20 \text{ mmol L}^{-1}$. Primero, se construyeron curvas de calibración de creatinina y urea en un intervalo de concentraciones de $0 - 20 \text{ mmol L}^{-1}$. Después, los experimentos se llevaron a cabo en celdas cilíndricas de poliacrilato, con una relación masa/volumen de 33.3 g L^{-1} y un tiempo de contacto de 72 h. Finalmente, la concentración inicial y final de cada sistema fue determinada con el método cromatográfico que se muestra en la sección 3.2.5.

Por otra parte, los experimentos de adsorción de Gd^{3+} se realizaron a $21 \text{ }^\circ\text{C}$ y a pH 1, siguiendo la metodología que se describe a continuación. Primero, se determinaron las condiciones experimentales para garantizar la saturación de la mordenita, considerando la capacidad de intercambio real (REC, por sus siglas en inglés) del material (Anexo E). Después, se prepararon dos disoluciones estándar de Gd^{3+} (483 mg L^{-1}) empleando agua desionizada y orina humana como disolventes. A continuación, 1.94 mL de cada disolución se pusieron en contacto con 25 mg de adsorbente, Los sistemas se agitaron suavemente 15 min en un agitador orbital a $200 \text{ oscilaciones min}^{-1}$, luego se dejaron reposar durante 24 h . Finalmente, el adsorbente se recuperó por decantación y las disoluciones se centrifugaron 10 min a 9000 rpm , se filtraron (PTFE, $0.22 \text{ }\mu\text{m}$) y se analizaron mediante HPLC-MS-QqQToF de acuerdo con los parámetros descritos en la sección 3.2.6.

3.2.5 Método cromatográfico para la determinación de sustancias urinarias

Las disoluciones de equilibrio de adsorción de creatinina fueron analizadas usando un cromatógrafo de líquidos Series 1260 Infinity II de Agilent con detector de longitud de onda múltiple (MWD). Se utilizó una columna Luna HILIC ($4.6 \times 150 \text{ mm}$, $5 \text{ }\mu\text{m}$) de Phenomenex y el volumen de inyección fue $1 \text{ }\mu\text{L}$. La fase móvil fue 75% de acetato de amonio (10 mmol L^{-1}) y 25% de metanol, se hizo pasar a través de la columna a velocidad de flujo de 0.7 mL min^{-1} . Por otra parte, los sistemas de adsorción de urea fueron analizados inyectando $30 \text{ }\mu\text{L}$ de la disolución en una columna Cogent Bidentate C18 ($4.6 \times 250 \text{ mm}$, $4 \text{ }\mu\text{m}$) de MicroSolv

Technology Corporation. La fase móvil fue agua desionizada y se hizo pasar a 0.7 mL min^{-1} . La detección de urea y creatinina se realizó a 210 y 236 nm, respectivamente.

3.2.6 Método para la cuantificación de gadolinio iónico

Primero, se prepararon disoluciones de Gd^{3+} -ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en un intervalo de concentraciones de 0 a 3.8 mmol L^{-1} y agregando 10% de exceso de EDTA (% molar) en cada sistema. Luego, las disoluciones se colocaron en una cuba hidrotérmica a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h, para obtener las disoluciones de calibración del complejo Gd-EDTA.

Las muestras se analizaron con un cromatógrafo de líquidos Series 1200 Infinity de Agilent con detector de arreglo de diodos (DAD) y de QqQ-ToF-MS. La separación cromatográfica se realizó a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mediante la elución isocrática de 10 % de acetato de amonio 5 mmol L^{-1} (FM A) y 90% de acetonitrilo (FM B) en una columna Luna HILIC ($4.6 \times 250 \text{ mm}$, $4 \text{ }\mu\text{m}$) de Phenomenex. El volumen de inyección y la velocidad de flujo fueron $10 \text{ }\mu\text{L}$ y 1 mL min^{-1} , respectivamente. La detección se realizó en $\lambda = 205, 210, 220, 260, 300, 335, 350$ y 650 nm en el DAD. En el espectrómetro de masas se usaron las siguientes condiciones: la fuente de ionización se operó en modo positivo (+ESI) a 175 V. El gas de secado se suministró a $325 \text{ }^\circ\text{C}$ y con un flujo de 12 L min^{-1} . La presión del nebulizador fue 50 psi y el voltaje del skimmer, el octopolo y el capilar fue de 65, 750 y 3500 V, respectivamente.

Finalmente, la cuantificación de Gd^{3+} en disoluciones seleccionadas se realizó mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (MS-ICP) en el Laboratorio de Química Analítica del Helmholtz Centre for Environmental Research, Leipzig Alemania o por espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales Uva, Valladolid, España.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Propiedades fisicoquímicas de los residuos de café

Los residuos de café contienen $1.37 \text{ } (\pm 0.06) \text{ } \%$ de cenizas y $28.68 \text{ } (\pm 1.46) \text{ } \%$ de humedad. En la Tabla 3.4 se muestra su composición elemental. Esta materia prima contiene los micronutrientes característicos de materiales lignocelulósicos, los cuales se encuentran con una

concentración < 5% en peso del residuo seco [46]. Estos elementos constituyen las cenizas del material, con excepción del Si, P, S y Cl [45,168].

El espectro de FTIR-ATR de los residuos de café se presenta en la Figura 3.1. La banda ancha en el intervalo de 3600–3000 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento del enlace N–H en grupos amino, la cual no se separa de banda producida por diferentes modos vibracionales del enlace O–H en grupos hidroxilo [46,169].

La pequeña señal en 3010 cm^{-1} es característica del estiramiento del enlace N–H en grupos amida [169]. Por otra parte, las bandas en 2925 y 2855 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C–H en cadenas alifáticas y grupos metilo en materiales lignocelulósicos [45,170]. Las bandas en 1740, 1710 y 1660 cm^{-1} se deben a vibraciones del enlace C=O en aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres aromáticos que conforman la lignina, mientras que las señales en 1635, 1570 y 1525 cm^{-1} son características del estiramiento esqueletal aromático del enlace C=C [46,171]. Las bandas en el intervalo 1460–1380 cm^{-1} pertenecen a la flexión simétrica y asimétrica del enlace C–H de la celulosa y lignina [45,46,171]. Las señales en 1320, 1240 y 1150 cm^{-1} son originadas por la vibración del enlace C–O en éteres aromáticos, ésteres, fenoles y alcoholes terciarios de compuestos lignocelulósicos [171]. La banda intensa en el intervalo de 1110–900 cm^{-1} se asigna al estiramiento de tres tipos de enlaces. En primer lugar, el enlace C–O en alcoholes y al estiramiento de enlaces P–H y P–O de grupos inorgánicos poliatómicos (HPO_4^{2-}). Las bandas en 870 y 810 cm^{-1} son características de vibraciones de enlace en polisacáridos sustituidos y en iones fosfato [46]. Finalmente, las señales en 755, 695 y 665 cm^{-1} son generadas por el estiramiento del enlace C–C de la lignocelulosa del residuo [171].

Tabla 3.4 Composición elemental de los residuos de café obtenida por XRF.

Elemento	Concentración (mg g^{-1})
Na	0.17
Mg	0.94
Si	0.09
P	0.52
S	0.71
Cl	0.06
K	1.60
Ca	1.50
Mn	0.02
Fe	0.05
Cu	0.02

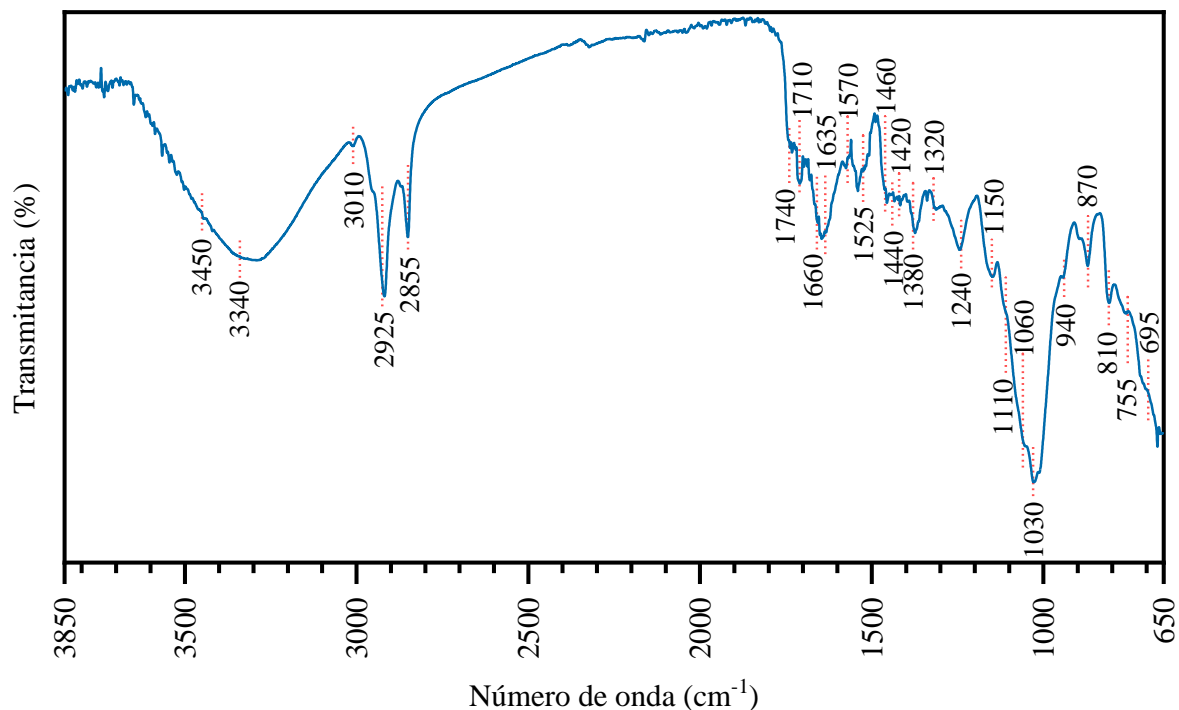


Figura 3.1 Espectro de transmitancia en la región infrarroja de los residuos de café obtenido por ATR.

La degradación térmica de los residuos de café y del Dotarem también fue estudiada. En la Figura 3.2 se presenta una serie de curvas termogravimétricas y sus diferenciales, de residuos de café y sílice (secos o saturados con agua e impregnados con el GBCA).

En primer lugar, se observa una ligera pérdida de masa a temperaturas < 100 °C, debido a la evaporación de la humedad en los residuos de café. Entre 215 y 235 °C hay un decremento de peso, el cual se atribuye a la volatilización de los componentes extraíbles del residuo. Luego, existe una pérdida de masa significativa entre 235 y 315 °C que corresponde a la degradación de extraíbles y en mayor proporción, de hemicelulosa. Posteriormente, a 350 °C existe una disminución de peso aguda, correspondiente a la pérdida de hemicelulosa y lignina. Finalmente, hay un decremento de peso gradual entre 355 y 515 °C debido a la degradación de lignina y celulosa. Esta pérdida es marcada a 400 °C [172].

Comparativamente, los residuos de café impregnados con Dotarem también presentan las pérdidas de masa descritas en el párrafo anterior. Sin embargo, dichas pérdidas se definen mejor que en el residuo no impregnado. La Tabla 3.5 presenta las zonas de temperatura correspondientes a la descomposición térmica de materiales lignocelulósicos.

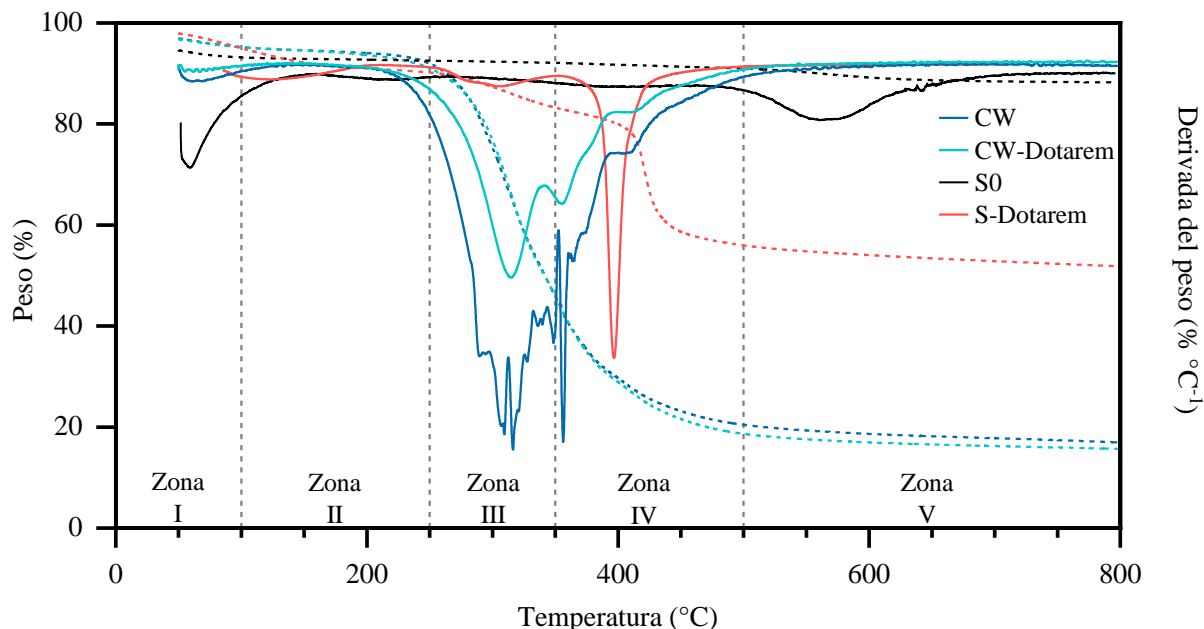


Figura 3.2 Curvas TG (líneas punteadas) y DTG (líneas continuas) de residuos de café (C) y sílice saturada con agua (S0) e impregnados con 2.5 g L⁻¹ de Dotarem (C-Dotarem, S-Dotarem).

Tabla 3.5 Zonas características de la descomposición térmica de los componentes de los materiales lignocelulósicos [172].

Zona	Temperatura (°C)	Asignación
I	< 100	Humedad
II	100–250	Extraíbles
III	250–350	Hemicelulosa
IV	350–500	Celulosa y lignina
V	> 500	Lignina

Para determinar el intervalo de temperaturas donde ocurre la degradación de los componentes orgánicos del Dotarem, se evaluó la estabilidad térmica de sílice saturada con agua y sílice saturada con el mismo volumen de Dotarem. En el caso de la sílice saturada con agua, se observa una pérdida de masa del 8% por la evaporación de agua fisisorbida en los poros del material (50–150 °C). Mientras que el decremento de peso a 550 °C se atribuye a una transición de fase por deshidroxilación [173]. Por otro lado, la sílice saturada con Dotarem presenta una disminución de peso total de $\approx 48\%$; el 8% por deshidratación, mientras que en el intervalo de 200–350 °C hay una pérdida adicional del 10% por la descomposición de la meglumina que contiene el fármaco. Finalmente, el cambio más significativo en el peso de la muestra (28%) se presenta a 415 °C, temperatura que puede relacionarse con la degradación del ligante DOTA.

3.3.2 Sorción de Dotarem sobre residuos de café

Para estandarizar la metodología de obtención de los adsorbentes carbonáceos, se evaluaron dos variables significativas en la sorción de Dotarem sobre los residuos de café; el contenido de humedad en el precursor y el tiempo de contacto durante la etapa de impregnación. En la Figura 3.3 se presenta la composición elemental de tres muestras seleccionadas, residuos de café secos (CW), residuos de café deshidratados e impregnados (CS) y residuos de café con humedad regulada e impregnados (CH). Las condiciones del secado, higróstico e impregnación se detallan en la Sección 3.2.2.1. En el histograma de la Figura 3.3, es evidente que el contenido de Na, Mg, P, K y Ca de la materia prima disminuye después de estar en contacto con la disolución acidificada de Dotarem, debido a que conforman sales solubles. El contenido de Si, S, Cl, Mn, Fe, Cu y Zn permanece relativamente constante en todas las muestras analizadas. En el caso particular del Gd, los residuos CS presentaron un porcentaje de sorción superior del lantánido ($75.54 \pm 4.99 \%$), comparado con los residuos CH ($69.37 \pm 3.92 \%$). A pesar de que la desviación estándar es más alta en las mediciones de las muestras secas, este pretratamiento fue seleccionado para trabajar en las carbonizaciones posteriores, pues facilita la metodología general para la obtención de los adsorbentes y previene la descomposición del residuo.

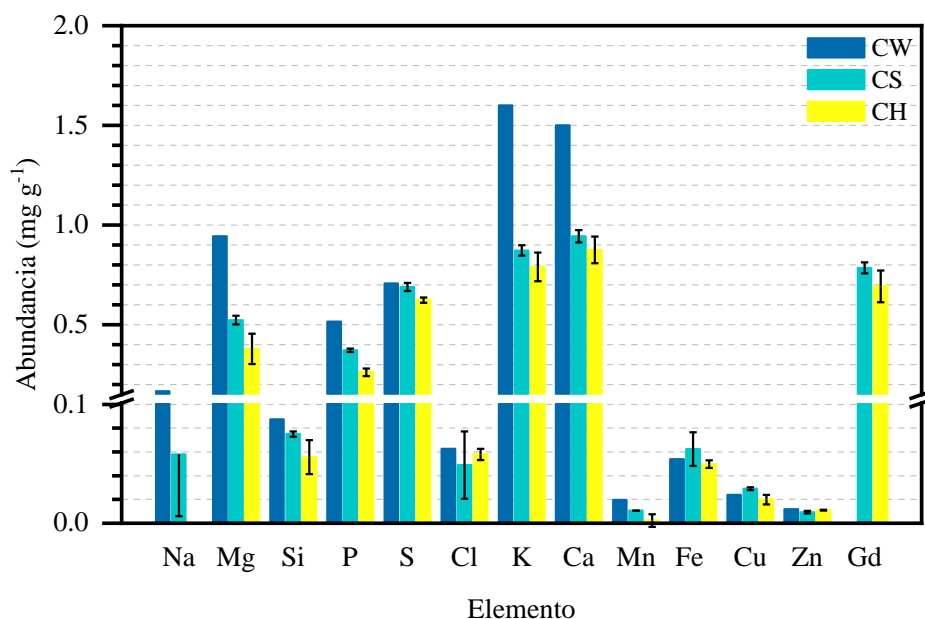


Figura 3.3 Composición elemental de residuos de café secos (CW) y residuos impregnados con Dotarem previamente deshidratados (CS) o higrostatizados (CH).

Después, se evaluó el porcentaje de sorción de Dotarem sobre residuos de café deshidratados en función del tiempo de contacto (4.5 y 24 h) con la disolución de impregnación. La diferencia en la composición de cada muestra se ilustra en la Figura 3.4. Las muestras CS-4.5 y CS-24 tienen una mayor concentración de los elementos identificados, comparadas con la fracción de materia prima no impregnada. Esta ligera variación es atribuida a la naturaleza heterogénea del residuo [45]. Se demuestra que el porcentaje de sorción de Dotarem no está influenciado por el tiempo de contacto, pues la muestra que estuvo en contacto con la disolución de impregnación durante 24 h contiene 2 mg Gd g⁻¹, mientras que la muestra que tuvo un tiempo de contacto de 4.5 h tiene 1.89 mg Gd g⁻¹. Estos valores representan un 77 % (24 h) y 73.2 % (4.5 h) de sorción del Dotarem de la disolución, indicando que aumentar el tiempo de contacto no genera una variación significativa en el porcentaje de retención del GBCA.

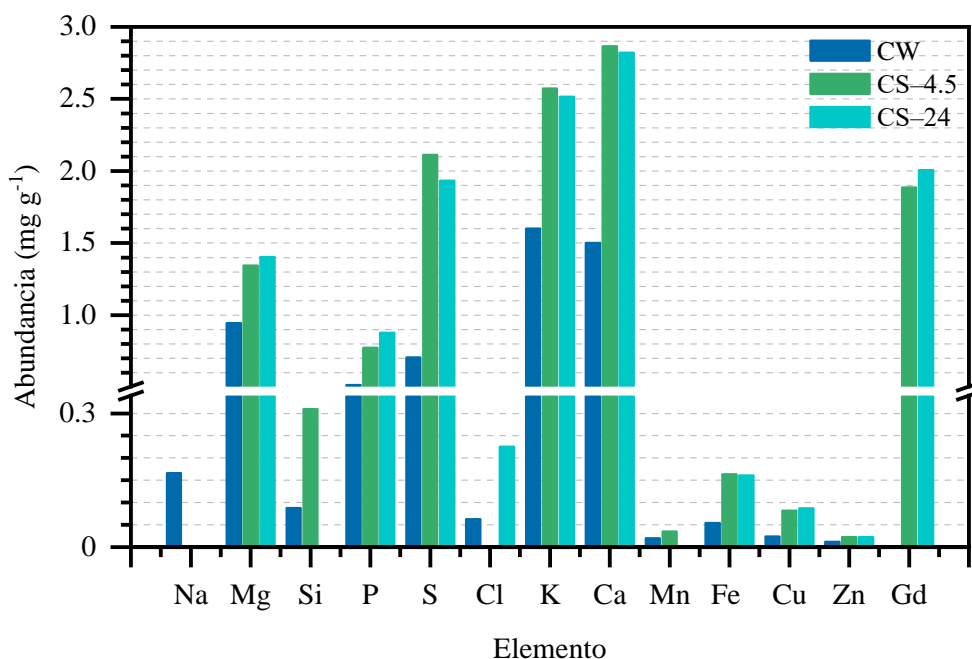


Figura 3.4 Composición elemental de residuos de café (CW) y residuos de café impregnados con Dotarem durante diferente tiempo de contacto.

3.3.3 Morfología, textura, estructura y composición química de los materiales carbonáceos

Se prepararon tres lotes de carbones, con el objetivo de evaluar el efecto de ciertos parámetros en etapas cruciales de la obtención de los materiales. En las secciones posteriores se detallan los parámetros evaluados y su repercusión en propiedades específicas de los adsorbentes obtenidos.

3.3.3.1 Influencia de las condiciones de impregnación de los residuos de café y del lavado ácido en las propiedades de los materiales carbonáceos

En la carbonización del primer lote de materiales se evaluó el efecto de la concentración de Dotarem durante la impregnación de los residuos de café en las propiedades texturales y la composición química de los adsorbentes producidos. Al poner en contacto la materia prima seca con una disolución de impregnación ácida (Tabla 3.1), se registró una pérdida de peso < 10 %. Esto se debe a la extracción de sustancias solubles como fenoles, polifenoles y taninos, compuestos típicos en este tipo de residuos [45]. En la Tabla 3.6 se observa que el porcentaje de extraíbles aumenta conforme aumenta la concentración de Dotarem en la disolución de impregnación. Adicionalmente, se infiere que el rendimiento promedio de la carbonización de este lote de materiales fue 20.67 ± 0.35 %.

Estos carbones fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja y los espectros ATR obtenidos se presentan en la Figura 3.5. En primer lugar, se observa que la intensidad de las bandas más prominentes en el precursor ($3670\text{--}3000$ y $1100\text{--}900$ cm^{-1}) correspondientes a vibraciones de estiramiento de los enlaces O–H y C–O disminuyó drásticamente, debido a que durante el proceso de carbonización la humedad se elimina mientras que la lignocelulosa, los compuestos volátiles y los extraíbles se degradan.

Tabla 3.6 Extraíbles y rendimiento de los adsorbentes carbonáceos producidos.

Muestra	Residuos de café (g)		Extraíbles (%)	Carbón (g)	Rendimiento (%)
	Secos	Impregnados			
C–0	9.09229	8.74229	3.85	1.80046	20.59
C–0.5	9.10248	8.57969	5.74	1.73334	20.20
C–1	9.07103	8.25364	9.01	1.70971	20.71
C–2.5	9.07932	8.24404	9.20	1.74650	21.19

Las dos pequeñas bandas que aparecen en 2355 y 2115 cm^{-1} son generadas por el estiramiento de tensión de los enlaces P-H y P-O en iones $(\text{HPO}_4)^{2-}$. Por otra parte, la banda representativa del estiramiento del doble enlace C=C (1660 cm^{-1}) en compuestos aromáticos es la más intensa en todos los carbones. Y en el caso particular de C-2.5, dicha banda presenta un hombro en 1770 cm^{-1} , generada por la vibración de estiramiento del doble enlace C=O en aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y/o ésteres aromáticos. La banda en 1460 cm^{-1} es generada por la flexión simétrica y asimétrica del enlace C-H. Finalmente, se pueden observar pequeñas bandas en 1080, 920, 830, 775 y 700 cm^{-1} que son características de la vibración de enlace en polisacáridos sustituidos, iones fosfato y del estiramiento del enlace C-C de los adsorbentes.

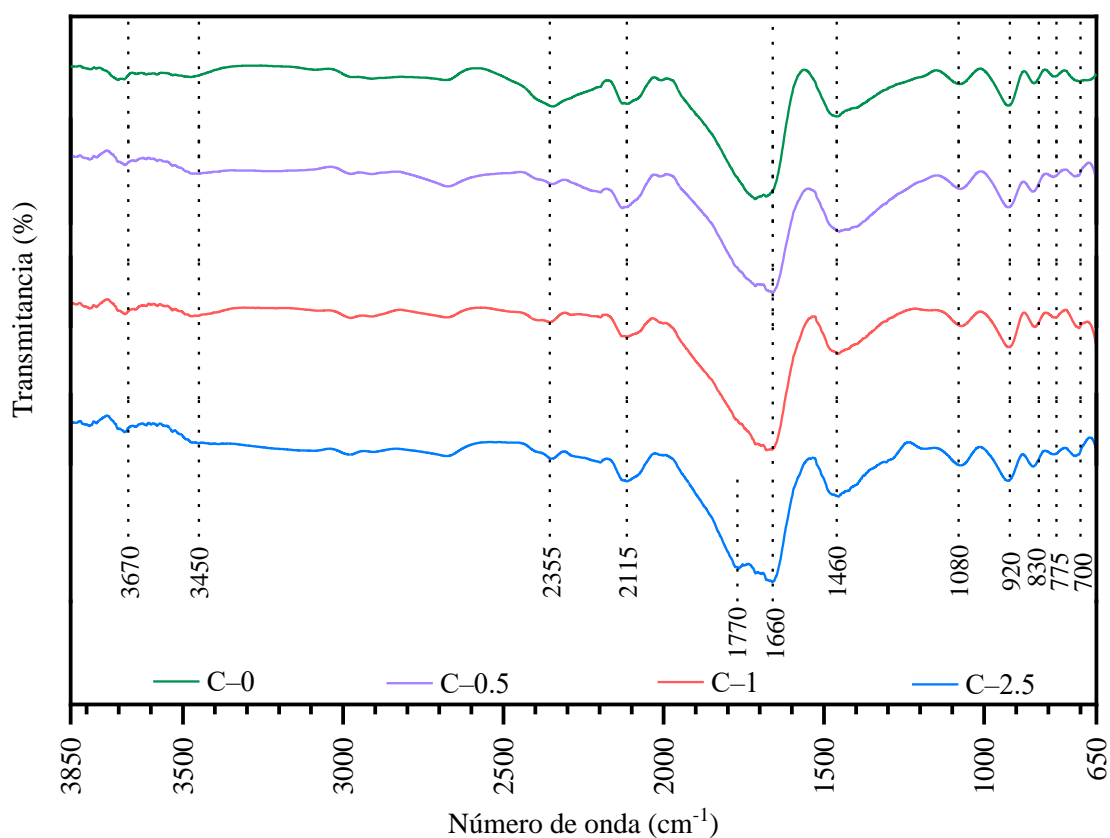


Figura 3.5 Espectros de transmitancia en la región infrarroja de los carbones del Lote 1 obtenidos por ATR.

Con la finalidad de complementar los resultados obtenidos mediante ATR, una muestra del carbón C-2.5 fue analizada mediante XRF. En la Figura 3.6 se observa que la composición elemental de la materia prima y el carbón es semejante, con un incremento en la concentración de calcio, fósforo y silicio en el carbón y coincide con los valores reportados para este tipo de materiales [46,170]. La presencia de gadolinio en el carbón se debe a que durante la impregnación de los residuos la disolución contenía Dotarem, el cual es sorbido en los residuos. El incremento de cloro es causado por lavado del adsorbente con HCl cuyo objetivo era remover el gadolinio del material carbonáceo. Considerando que, en la fracción analizada la relación molar Gd:Cl es 1:3 y que ésta sal es una de las formas más estables del elemento [9], en la Ecuación 3.1 se propone la reacción química para su formación. Se observa que un ion de gadolinio del agente de contraste reacciona con tres iones cloruro y producen GdCl₃, el cual precipitó en la superficie del carbón.

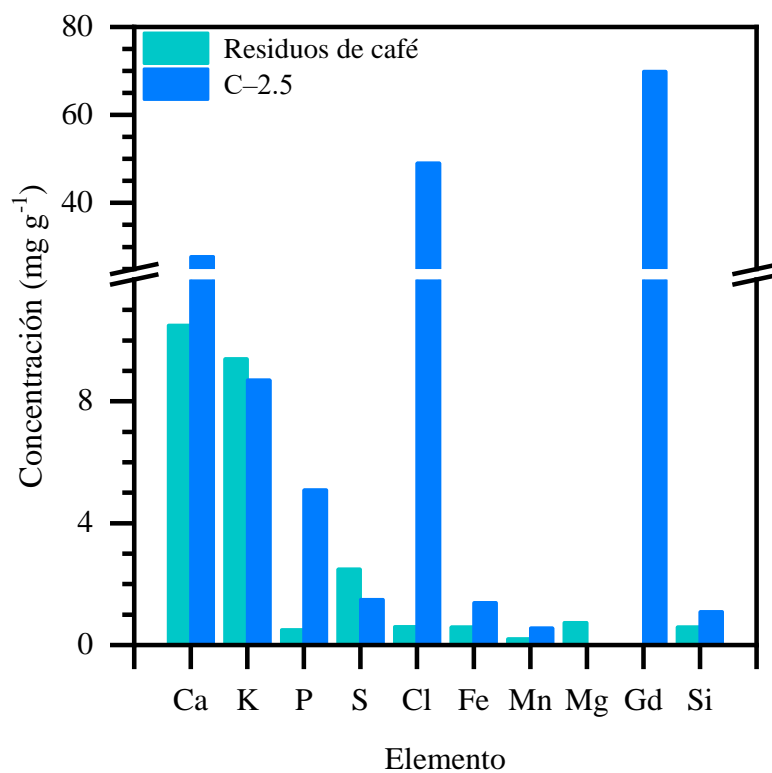


Figura 3.6 Composición elemental del carbón C-2.5 obtenida mediante XRF.

Tabla 3.7 Concentración de gadolinio en los adsorbentes del primer lote determinada por ICP-MS.

Carbón	Concentración de Gd (mg L ⁻¹)		Extracción de Gd (%)
	Teórica	Experimental	
C-0	0	0	
C-0.5	104.3	8	6.87
C-1	208.6	120.8	49.92
C-2.5	521.5	279.5	51.33

Para lograr la extracción del gadolinio, se realizó un segundo lavado con HNO₃ (0.5 mol L⁻¹) a 50 °C, y en la Tabla 3.7 se expone la concentración residual del elemento después del lavado. Se demuestra que bajo estas condiciones fue posible extraer al menos el 50% del gadolinio en los carbones que fueron impregnados con altas concentraciones de Dotarem.

En la Figura 3.7 aparecen las isotermas de adsorción–desorción de los carbones lavados consecutivamente con HCl y HNO₃. Además de propiciar la extracción del lantánido, las nuevas condiciones de lavado generaron cambios en la superficie específica de los adsorbentes. Las isotermas obtenidas no corresponden a ningún tipo clásico de la clasificación de la IUPAC. Sin embargo, pueden explicarse adecuadamente describiendo la isoterma de adsorción y la de desorción independientemente. En primer lugar, las isotermas de adsorción de nitrógeno son del Tipo I b, características de materiales microporosos con valores de superficie externa pequeños. Los materiales con este tipo de isotermas tienden a mostrar una distribución de tamaño de poro amplia que incluye microporos anchos y mesoporos estrechos (~2.5 nm) [174].

Por otra parte, el lazo de histéresis de las muestras es poco convencional y no pueden explicarse con los modelos propuestos por la IUPAC. El hecho de que el lazo de histéresis se mantenga abierto aún a bajas presiones relativas no puede ser atribuido a fenómenos de condensación capilar. Además de una geometría de poro compleja, esta condición atípica indica irreversibilidad termodinámica y múltiples cambios en el sistema de adsorción [174,175]. La complejidad del sistema se justifica con la heterogeneidad del material precursor, el tratamiento previo a la carbonización y la temperatura empleada en la producción del carbón. En la Tabla 3.8, se observa que en los adsorbentes lavados con HCl la superficie específica y el volumen de poro decrecen en el siguiente orden: C-0.5 > C-0 > C-2.5 > C-1. Mientras que, cuando los materiales se lavaron con HNO₃, la superficie específica se redujo alrededor del 50% y el orden decreciente cambió a: C-0.5 = C-1 ~ C-2.5 > C-0. Esto se debe a que, al usar ácido clorhídrico

para extraer al ion gadolinio, se propicia la formación de $GdCl_3$, cuya área superficial es 7.41 \AA^2 . Mientras que, cuando se utilizó HNO_3 , la sal de gadolinio más propensa a formarse es $Gd(NO_3)_3$ con un área superficial de 15.08 \AA^2 . Al ser una molécula más voluminosa, las moléculas de $Gd(NO_3)_3$ que precipitaron sobre los adsorbentes, bloquean los poros del material. En general, los valores de superficie específica son bajos, debido a las condiciones de preparación de los carbones. Sin embargo, los adsorbentes selectivos no necesariamente deben presentar superficies específicas desarrolladas.

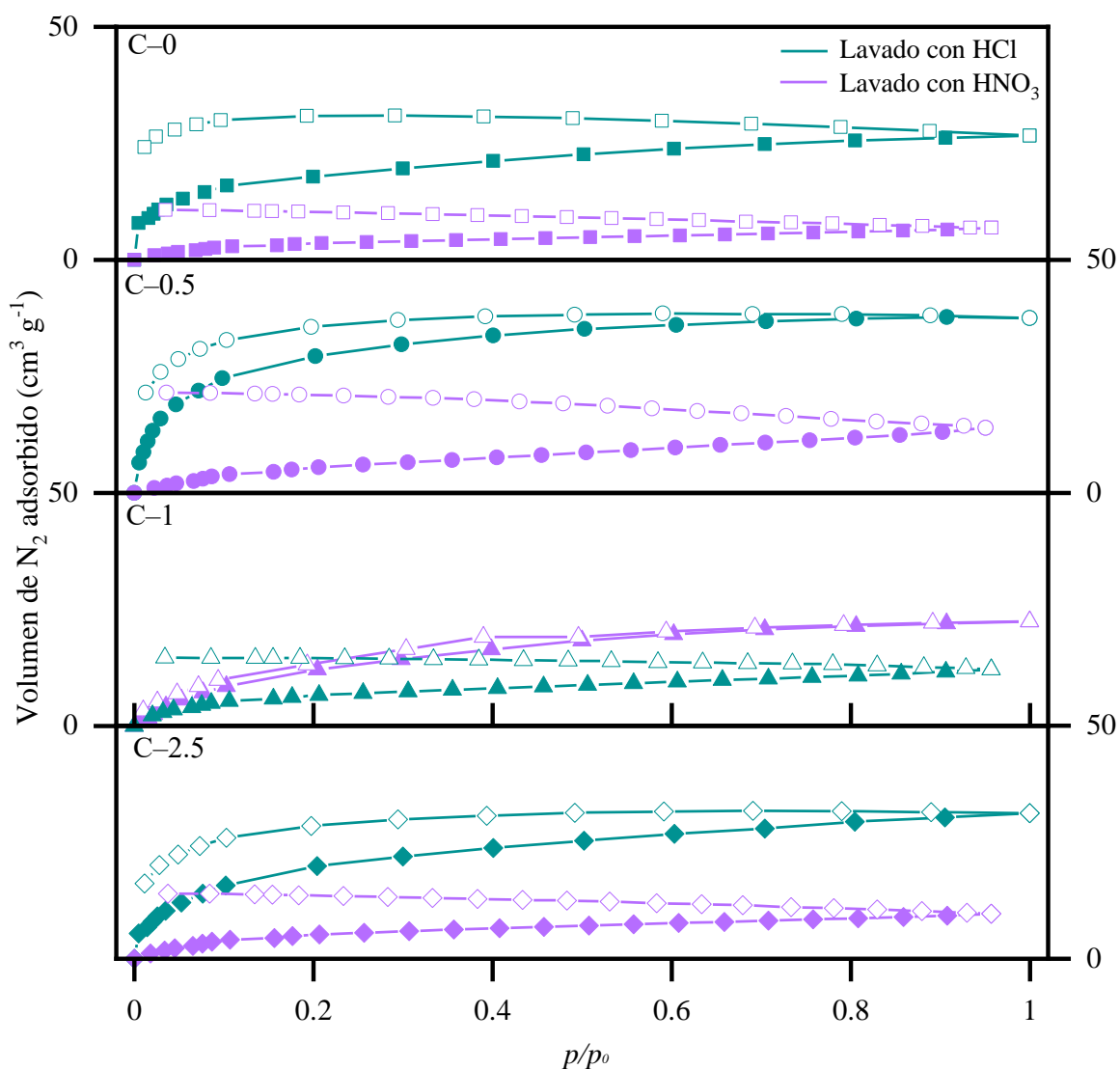


Figura 3.7 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno por los carbones del primer lote lavados con HCl (verde) y HNO_3 (lila) determinadas a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Símbolos llenos: adsorción, símbolos vacíos: desorción.

Tabla 3.8 Parámetros texturales de los carbones del primer lote.

Parámetro	C-0		C-0.5		C-1		C-2.5	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
S_{BET} (m² g⁻¹)	61	14	101	24	51	24	71	20
C_{BET}	410	26	107	12	16	44	49	22
V_{total} (cm³ g⁻¹)	0.041	0.011	0.058	0.022	0.035	0.019	0.048	0.015
r (nm)	1.3	1.6	1.1	1.8	1.4	1.6	1.4	1.5
V_{total-DFT} (cm³ g⁻¹)	0.049	0.014	0.058	0.025	0.034	0.010	0.048	0.010
r_{DFT} (nm)	0.7	0.8	0.8	0.8	1.7	0.3	0.8	0.8

Considerando los resultados anteriores, se preparó un segundo lote de carbones para explorar condiciones de lavado más suaves en la extracción del gadolinio y también, para evaluar el efecto de la matriz de impregnación en la morfología, la composición química, la estructura y la superficie específica de los adsorbentes. Las condiciones de impregnación y lavado de este conjunto de materiales se detallaron anteriormente en la sección 3.2.2.1. En primer lugar, el rendimiento de las carbonizaciones se indica en la Tabla 3.9, este es similar al del carbón de café y los carbones impregnados con la disolución acuosa. Sin embargo, cuando la matriz de impregnación es orina, el rendimiento aumenta alrededor de 3 %, debido al contenido de sales en la orina (Tabla 3.10) que contribuyen al incremento de componentes inorgánicos (ceniza) del carbón.

Tabla 3.9 Rendimiento de carbonización de los adsorbentes producidos en el segundo lote.

Muestra	Residuos de café (g)	Carbón (g)	Rendimiento (%)
CCW	5.9798	1.26359	21.13
CA-1	6.26919	1.27725	20.37
CA-2			
CAGd-1	6.2968	1.30554	20.73
CAGd-2			
CO-1	6.5534	1.53427	23.41
CO-2			
COGd-1	5.8604	1.42924	24.39
COGd-2			

Tabla 3.10 Composición de la matriz de orina sintética Synthetic urine®.

Sustancia	Concentración, mg L ⁻¹
Urea	25000
Creatinina	2000
Cloruro	5490
Sodio	3510

Estos carbones se caracterizaron mediante SEM–EDX, espectroscopía Raman y adsorción–desorción de N₂ con el fin de comparar su morfología, composición química, estructura y superficie.

Las micrografías de los carbones que se impregnaron con Dotarem acidificado en disolución acuosa se presentan en la Figura 3.8. El carbón CA–1 está conformado por partículas irregulares de apariencia fibrosa, cuyas dimensiones oscilan entre 285 × 310 y 515 × 330 μm. Al aumentar la magnificación se observan cavidades semiesféricas de ~25 y ~35 μm de diámetro. Finalmente, se aprecia una cavidad irregular de ~8 μm de ancho × ~6 μm de ancho con paredes estriadas con un espesor entre 2.5–1.4 μm. En la segunda fila, se presentan las imágenes SEM de la muestra CA–2. Este material contiene aglomerados fibrosos con dimensiones y formas diversas, la mayoría de las partículas observadas miden ~332 × 305, ~300 × 260 o ~555 × 195 μm. Con mayor aumento, se aprecia una superficie heterogénea con cavidades parcialmente bloqueadas, probablemente por material inorgánico residual. El diámetro de estas cavidades oscila entre 9–11 μm. En la última micrografía de esta serie, se muestra una superficie irregular, estriada y sin orificios. Por otro lado, el carbón CAGd–1 está compuesto por partículas de 330 ± 15 × 340 ± 10 μm. La superficie es irregular y muestra cavidades de 16 × 25 y 28 × 33 μm. La mayoría de los orificios están parcialmente bloqueados y exhiben diámetros accesibles de ~2.8 o ~4 μm. Las paredes en las cavidades de esta muestra son ligeramente más estrechas, tienen un espesor entre 1.2–1.9 μm. Finalmente, el adsorbente CAGd–2 se conforma por partículas de apariencia fibrosa de ~190 × ~350 μm. El diámetro de las cavidades en este material es < 10 μm, con paredes delgadas de ~1 μm de espesor.

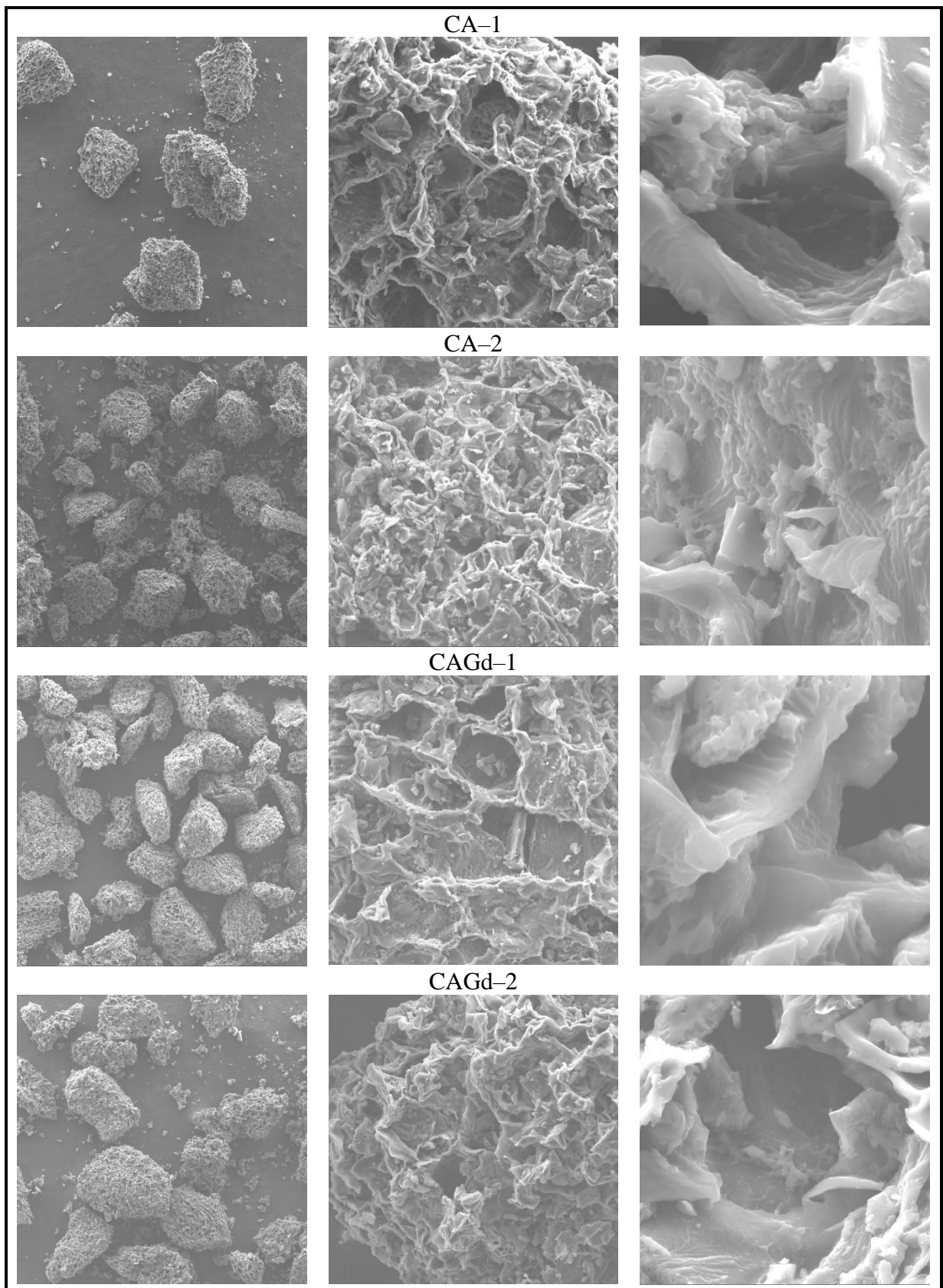


Figura 3.8 Imágenes SEM del segundo lote de carbones de café. El número en la etiqueta del adsorbente indica la disolución de lavado: -1 para HNO_3 (0.5 mol L^{-1}) y -2 para etanol-agua (50 % v/v).

En la Tabla 3.11 se enlista el porcentaje en peso de los elementos identificados en estos adsorbentes. El contenido de carbono en los adsorbentes es 91 ± 0.5 %, con excepción de la muestra CA-1, cuyo porcentaje es ligeramente inferior. La sumatoria del porcentaje de elementos distintos al carbono u oxígeno es 1.27 % en los carbones lavados con una disolución ácida, mientras que en los carbones lavados con etanol-agua, el porcentaje incrementa a 1.5–1.7 %. Estos elementos pueden formar parte de los grupos superficiales del material o de ceniza residual. Debido a la naturaleza semicuantitativa de la técnica de análisis, la desviación estándar de las mediciones es alta. En las zonas examinadas de las muestras CAGd-1 y CAGd-2, no se detectó la presencia de gadolinio.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los carbones del segundo lote (Figura 3.9) no corresponden a las formas ordinarias de la IUPAC. El lazo de histéresis, al igual que en las muestras anteriores permanece abierto a bajas presiones relativas y la isoterma de desorción presenta una pendiente negativa. Este comportamiento ha sido reportado en sistemas de adsorción de vapores orgánicos sobre biocarbones, se asocia a la distorsión de la textura del adsorbente y se denomina “histéresis a baja presión” [176]. Para este conjunto de materiales, se sugiere que durante la carbonización de los residuos algunos vapores orgánicos quedaron adsorbidos en las cavidades del carbón. Las moléculas orgánicas no fueron removidas, incluso durante el proceso de desgasificación de la muestra. Además, la cantidad de carbón analizada fue baja, por lo tanto la tolerancia en el análisis fue mayor. En conjunto, el error en la medición aumenta y da como resultado pendientes negativas. Se debe recurrir a un análisis de adsorción-desorción de otros gases o vapores, incrementar la cantidad de muestra y hacer un proceso de desgasificación más exhaustivo con la finalidad de obtener información más precisa.

Tabla 3.11 Composición elemental de los carbones obtenidos en el segundo lote obtenida mediante EDX.

Muestra	Elemento (% peso)					
	Carbono	Oxígeno	Fósforo	Magnesio	Potasio	Calcio
CA-1	88.30 ± 0.76	10.43 ± 0.59	0.16 ± 0.23	0.14 ± 0.02	0.51 ± 0.73	0.46 ± 0.64
CA-2	91.62 ± 1.87	6.67 ± 1.10	0.18 ± 0.25	0.13 ± 0.03	< LD ¹⁸	1.40 ± 0.99
CAGd-1	90.87 ± 0.67	7.85 ± 0.36	0.36 ± 0.04	0.11 ± 0.02	< LD	0.81 ± 0.25
CAGd-2	90.75 ± 1.72	7.73 ± 3.01	0.36 ± 0.51	0.17 ± 0.13	< LD	0.99 ± 0.65

¹⁸ Límite de detección

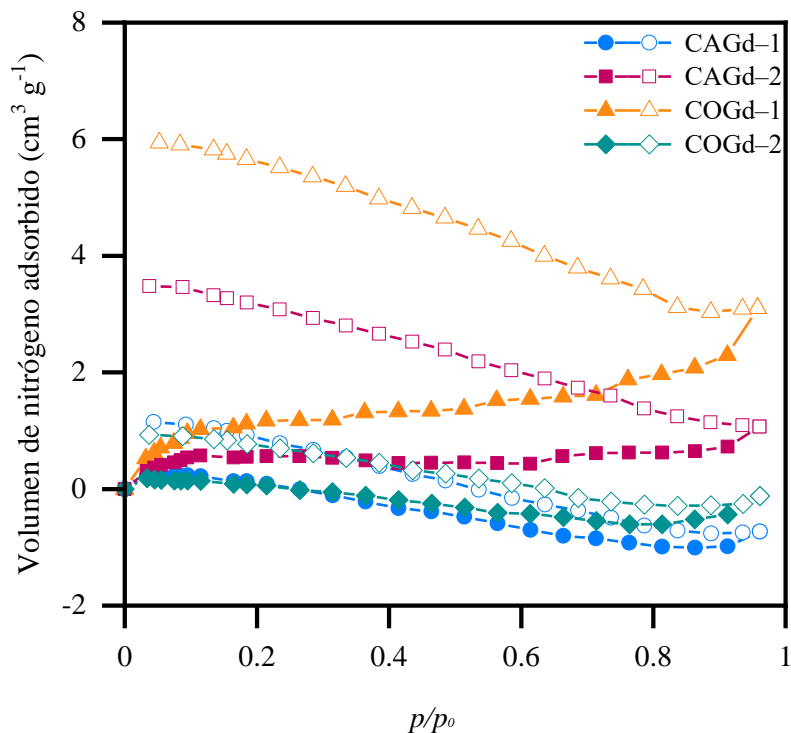


Figura 3.9 Isotermas de adsorción–desorción de N₂ sobre los carbonos de café del segundo lote determinadas a –196 °C.

Los espectros Raman de los materiales carbonáceos se exhiben en la Figura 3.10. Las bandas más intensas corresponden a la banda G de primer orden ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) y la banda D de segundo orden ($1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$). Ambas son características de materiales con estructuras carbonosas sp^2 . Por otra parte, el conjunto de bandas en el intervalo $2600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ corresponden a las bandas 2D, D+D' y 2D', producto de la doble resonancia de la banda D y están asociadas a estructuras gráficas defectuosas [177]. En los carbonos, la presencia de Dotarem en la disolución de impregnación disminuye la intensidad de todas las bandas. En cambio, la naturaleza de la disolución de extracción no tiene efectos significativos en el ordenamiento de la estructura del carbón. Una aproximación común en la caracterización de materiales parcialmente gráficas es la relación de intensidad de picos (I_D/I_G) de las bandas D y G [178]. El nivel de ordenamiento en la estructura de los carbonos es inversamente proporcional al valor del cociente I_D/I_G . En el inserto de la Figura 3.13 se observa que el ordenamiento en la estructura de los carbonos muestra la siguiente tendencia del cociente I_D/I_G : $\text{CAGd-1} > \text{CAGd-2} = \text{CA-2} > \text{CA-1}$. Como $\text{CAGd-2} = \text{CA-2}$, se deduce que el lavado con la mezcla etanol–agua no afecta la estructura del adsorbente. Sin embargo, el lavado con HNO_3 produce un carbón menos

ordenado (en ausencia del Gd), pues el valor del coeficiente I_D/I_G es el más elevado del conjunto, mientras que en presencia del Gd el carbón obtenido es el más gráfico.

Por último, para comparar la eficiencia de la extracción de gadolinio de los carbones, las disoluciones de impregnación y lavado de los materiales se analizaron mediante ICP-MS. La concentración de gadolinio en las disoluciones de impregnación (antes y después de estar en contacto con los residuos de café) reveló que el lantánido fue sorbido 1.72 % en disolución acuosa y 4.88 % en matriz de orina. Esta drástica disminución en el porcentaje de sorción (comparado con el obtenido en el lote anterior) indica que los cambios en el pretratamiento de los residuos no fueron adecuados. En estas condiciones, el lavado con HNO_3 (0.5 mol L^{-1}) logró extraer un 16 ± 1.24 % del lantánido, mientras que la disolución etanol-agua (50% v/v) removió el 10 ± 0.62 %.

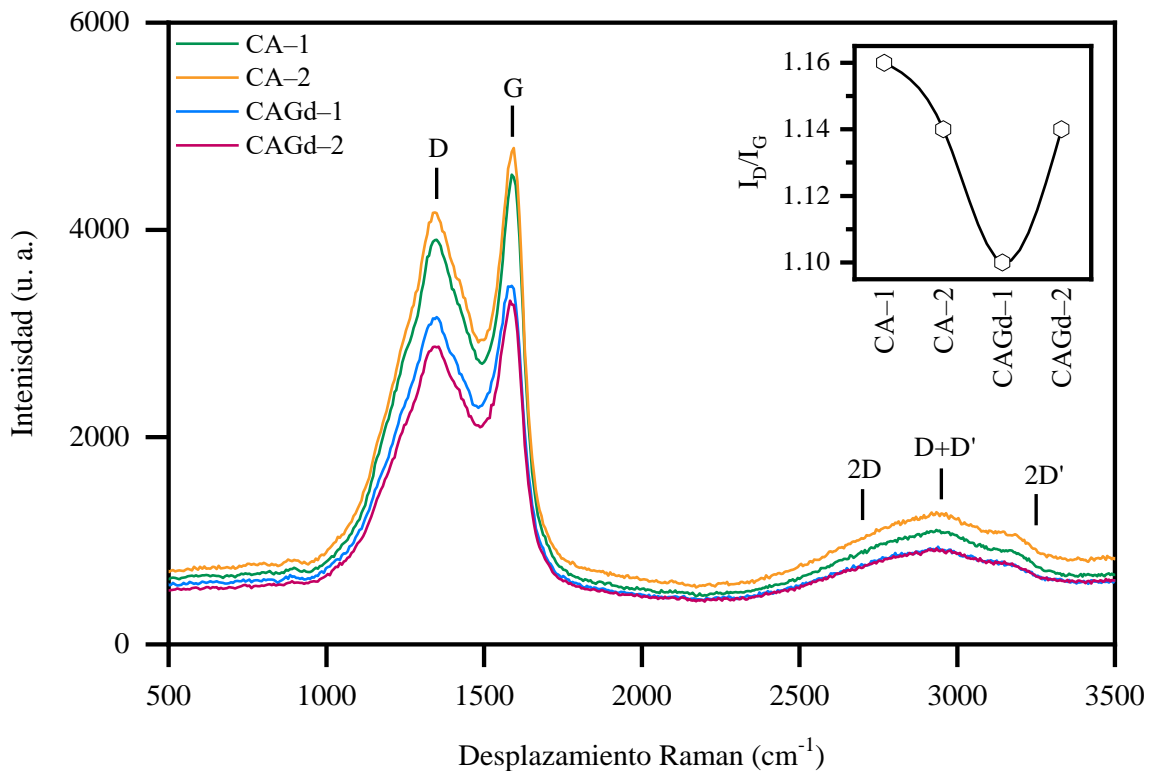


Figura 3.10 Espectros Raman del segundo lote de carbones de café lavados con HNO_3 (CA-1 y CAGd-1) o con mezcla etanol-agua (CA-2 y CAGd-2).

3.3.3.2 Escalamiento de la carbonización de residuos de café

Finalmente, se preparó un tercer lote de carbones a mayor escala empleando las condiciones óptimas determinadas con anterioridad. Los cálculos para establecer el cambio en los parámetros de la carbonización (flujo de N_2 , demanda energética y tiempo de secado y carbonización) se detallan en el Anexo D. En cada carbonización se utilizaron 130 g de precursor seco y el rendimiento promedio del proceso fue $21.74 \pm 0.55 \%$. Por otra parte, se cuantificó la concentración de Gd^{3+} en las disoluciones de impregnación y de lavado del carbón estampado (CI) Se determinó que los residuos de café lograron adsorber el 39.82 % (268 mg Gd L^{-1}) del gadolinio disponible en la disolución de impregnación, lo que indica que en cada gramo de residuos se sorbieron 3.37 mg de Gd^{3+} . Mientras que, en la etapa de extracción de gadolinio, el lavado ácido fue ineficiente y solo logró remover $2.63 \text{ mg Gd L}^{-1}$, que representan el 1.11 % del lantánido en el carbón. Finalmente, el agua de lavado final mostró una concentración residual de 0.17 mg L^{-1} .

El carbón de café (CCW) fue caracterizado mediante titulación potenciométrica, con la finalidad de determinar su pH de punto de carga cero (pH_{pzc}). Mientras que una muestra de este material y de CI se analizaron mediante XRD para evaluar la extracción de Gd^{3+} del adsorbente.

La determinación del pH_{pzc} es importante ya que permite explicar las interacciones adsorbato–adsorbente que se llevan a cabo en los procesos de adsorción. La curva de titulación potenciométrica de CCW (Figura 3.11 (A)) indica que el pH_{pzc} del material es 5.0, es decir que a este valor la carga total neta en la superficie del material es neutra. A pH por debajo de este valor, la superficie del material tendrá una carga positiva, y a valores superiores, la carga negativa predominará en la superficie del carbón.

En la Figura 3.11 (B) se presentan dos difractogramas, ambos muestran picos característicos de materiales amorfos. Sin embargo, en el patrón de difracción de CI se observa una pequeña reflexión en 28.61° , la cual es asignada al óxido de gadolinio (COD-1562999) y sus reflexiones principales se enlistan en la Tabla 3.12. La ruta de formación propuesta para este compuesto se ilustra en la Ecuación 3.2, en la que se forman dos moléculas de óxido de gadolinio, que precipitan en la superficie del adsorbente. La presencia del Gd_2O_3 en el carbón, revela que el lavado con HCl no es suficiente para garantizar la remoción del lantánido, por lo que fue

necesario realizar cambios en el proceso de extracción para obtener un carbón estampado selectivo.

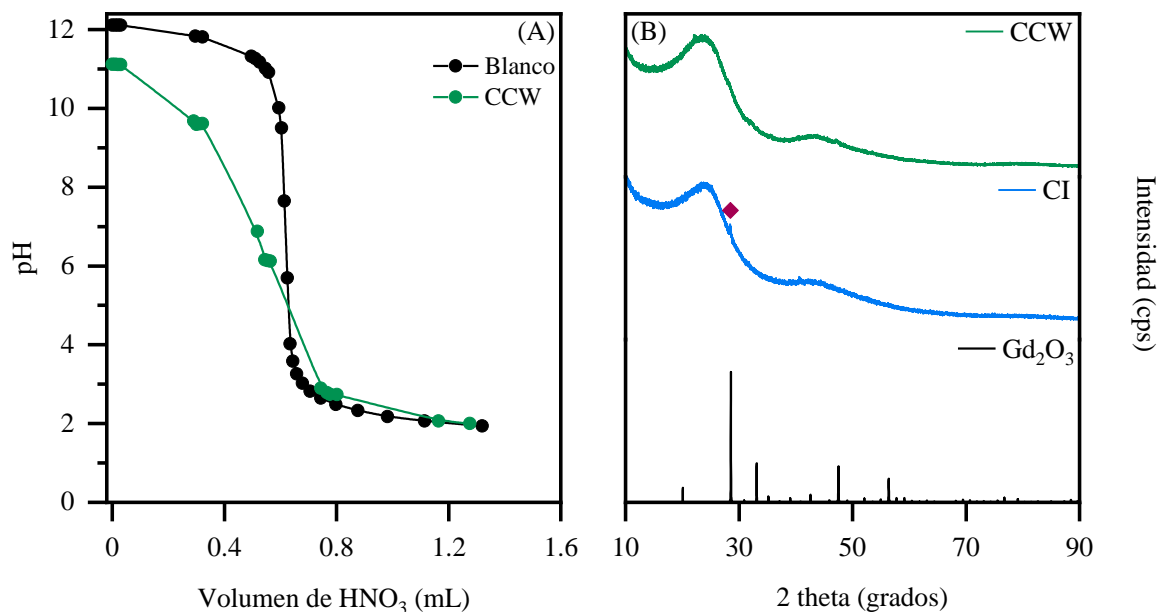


Figura 3.11 (A) Curva de titulación potenciométrica de CCW, determinada a 21 °C mediante titulación dinámica. (B) Patrón de difracción de Rayos X de CCW, CI y Gd₂O₃ (COD-1562999).

Tabla 3.12 Reflexiones representativas del óxido de gadolinio (COD-1562999).

Óxido de gadolinio (Gd ₂ O ₃)	
2θ (grados)	Intensidad
28.61	100
33.16	32.47
47.59	30.67
56.47	25.06
20.09	11.30
42.58	5.95
35.17	4.64

3.3.4 Adsorción de sustancias urinarias y de gadolinio iónico

Los materiales “grabados” (mayoritariamente polímeros) se caracterizan por ser adsorbentes altamente selectivos. Los adsorbentes preparados en esta tesis provienen de un residuo lignocelulósico y se caracterizan por tener una superficie heterogénea no específica, por lo que el carbón impregnado con Dotarem se denominará “carbón estampado”. Si bien, se espera que muestre selectividad hacia el Gd^{3+} en disolución (considerando los huecos generados al extraer el lantánido), los grupos funcionales en su superficie serán capaces de interactuar con iones y/o moléculas de diferente naturaleza.

Para determinar la capacidad de adsorción de gadolinio iónico, se estudió el porcentaje de retención del elemento en tres materiales: mordenita sódica (MOR), CCW y CI. Mientras que, para evaluar la selectividad del carbón “estampado” CI, se comparó el porcentaje de adsorción del elemento sobre los adsorbentes en dos matrices; disolución acuosa y orina humana. La matriz fisiológica utilizada contiene diversos iones y sustancias orgánicas (Tabla 3.13) que compiten con el gadolinio en el proceso de adsorción. Además, fue posible simular las condiciones en las que el Dotarem (una de las fuentes de Gd_{ant} más representativas) es excretado del organismo y parte de la información obtenida en esta etapa de la investigación, será utilizada para concluir un proceso patentable para la recuperación de gadolinio trivalente a partir de la orina de pacientes expuestos a estudios de MRI con GBCA.

Tabla 3.13 Características de la orina humana utilizada en los experimentos de adsorción.

Parámetro	Valor
Color	Ligeramente amarillento
Apariencia	Transparente
pH	6
Creatinina ($mg L^{-1}$)	115.4
Sodio ($mg L^{-1}$)	1149.5
Magnesio ($mg L^{-1}$)	< 18.1
Cloro ($mg L^{-1}$)	1756
Potasio ($mg L^{-1}$)	636.5
Calcio ($mg L^{-1}$)	37
Fósforo ($mg L^{-1}$)	179

Los materiales zeolíticos se caracterizan por su uso como adsorbentes, catalizadores, tamices moleculares e intercambiadores iónicos, pero no son selectivos. Por esta razón, se estudió la adsorción de los componentes orgánicos más abundantes en la orina; creatinina y urea sobre una toba natural conformada por clinoptilolita y mordenita, dos de las zeolitas más utilizadas a nivel comercial y de las más abundantes en la naturaleza. En la Figura 3.12 se presentan las curvas cinéticas de adsorción de creatinina y urea en disolución acuosa utilizando una concentración inicial de 20 mmol L⁻¹. Los datos experimentales se ajustaron con la ecuación cinética de *pseudo*-segundo orden y los parámetros obtenidos se listan en la Tabla 3.14 [179]. En primer lugar, se observa que el equilibrio de adsorción en ambos sistemas se alcanza después de 48 h. La adsorción de creatinina es más rápida ($k_2= 2.469 \times 10^{-4}$ g mmol⁻¹ s⁻¹) que la de urea ($k_2= 9.027 \times 10^{-4}$ g mmol⁻¹ s⁻¹). De acuerdo con el diagrama de distribución de microespecies de la creatinina, a pH 5.5 existen dos especies: 80% corresponde a la molécula neutra (Figura 3.12) y 20% a la molécula protonada. La urea por otra parte, es una molécula no ionizable. Considerando que el pH_{pzc} de la toba es 3 [92], en las condiciones experimentales utilizadas el adsorbente tiene una carga superficial negativa, lo que implica la adsorción de creatinina se ve favorecida debido a atracciones electrostáticas.

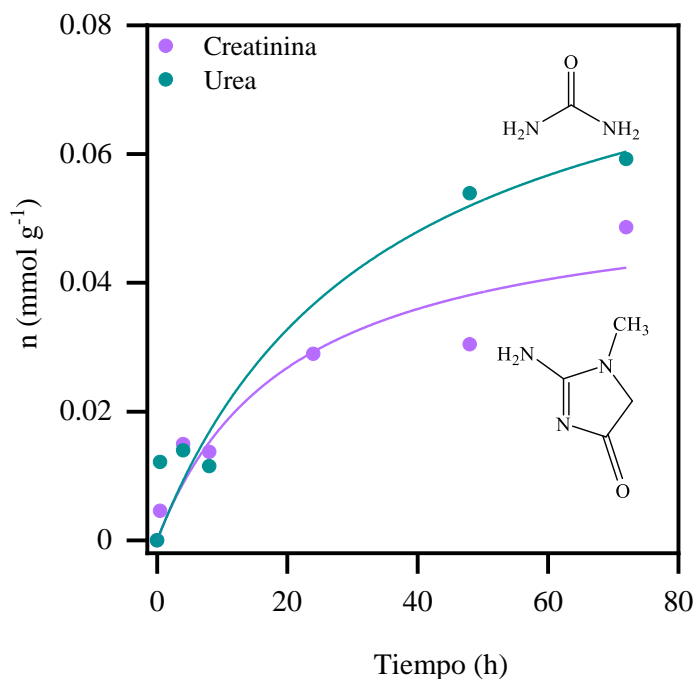


Figura 3.12 Curvas cinéticas de adsorción de 20 mmol L⁻¹ de creatinina y de urea sobre una toba zeolítica natural. Línea continua: Curva calculada con la ecuación cinética de *pseudo*-segundo orden.

Tabla 3.14 Parámetros cinéticos de adsorción de creatinina y urea sobre una toba zeolítica natural.

Parámetro	Sustancia urinaria	
	Creatinina (C ₄ H ₇ N ₃ O)	Urea (CH ₄ N ₂ O)
$k_2 \times 10^4$ (g mmol ⁻¹ s ⁻¹)	2.469	0.902
$n_{eq, calc}$ (mmol g ⁻¹)	0.054 ± 0.011	0.089 ± 0.025
$n_{eq, exp}$ (mmol g ⁻¹)	0.049	0.060
R²	0.913	0.944
$\chi^2 \times 10^5$	2.982	4.324

Con base en los resultados observados, se decidió comparar el porcentaje de adsorción de Gd³⁺ en los carbones preparados con una zeolita sintética (Figura 3.13). La mordenita mostró el mayor porcentaje de retención del lantánido en ambas matrices. En este caso, la recuperación del elemento se debe a una reacción de intercambio iónico en el armazón del material, donde un ion de Gd³⁺ se intercambia y se liberan tres iones de Na⁺. A pesar de que el experimento fue diseñado para garantizar el intercambio total del gadolinio iónico en la zeolita, el pH de la disolución tiene un rol significativo en el proceso. En primer lugar, los protones del ácido disociado actúan como un catión intercambiable y compiten con el Gd³⁺ en la reacción [180]. Además, bajo las condiciones experimentales ácidas, es factible que la zeolita sufra una dealuminación, lo que conlleva una disminución en su capacidad de intercambio iónico [181–183]. En el caso del carbón CCW, el porcentaje de adsorción del ion gadolinio es bajo en las matrices estudiadas. Esto se debe a interacciones de repulsión adsorbato–adsorbente, pues de acuerdo con el valor de pH_{pzc} (4.97) del material, existen repulsiones electrostáticas entre la superficie (cargada positivamente) del carbón y el catión de tierras raras. Finalmente, se aprecia que el carbón CI no adsorbe al ion gadolinio en disolución acuosa. Mientras que, en la matriz de orina el porcentaje de adsorción del elemento es semejante al del carbón CCW. Considerando que, durante la preparación de este material solo se logró extraer el 1.11% del gadolinio incrustado, la ligera diferencia en la cantidad de Gd³⁺ adsorbido (comparado con CCW en matriz de orina) se atribuye a la cantidad de huecos generados en la etapa de extracción. Estos resultados prueban

¹⁹ n: cantidad adsorbida en el tiempo t, n_{eq}: cantidad adsorbida en el tiempo de equilibrio, t: tiempo, k₂: constante de velocidad de *pseudo*-segundo orden.

que es necesario optimizar las condiciones de lavado ácido durante la preparación del adsorbente para garantizar la extracción total del elemento. Posteriormente, es deseable utilizar una sal de gadolinio que permita evaluar su adsorción en un intervalo de pH de 3–7, para poder demostrar que el material CI es realmente un carbón selectivo.

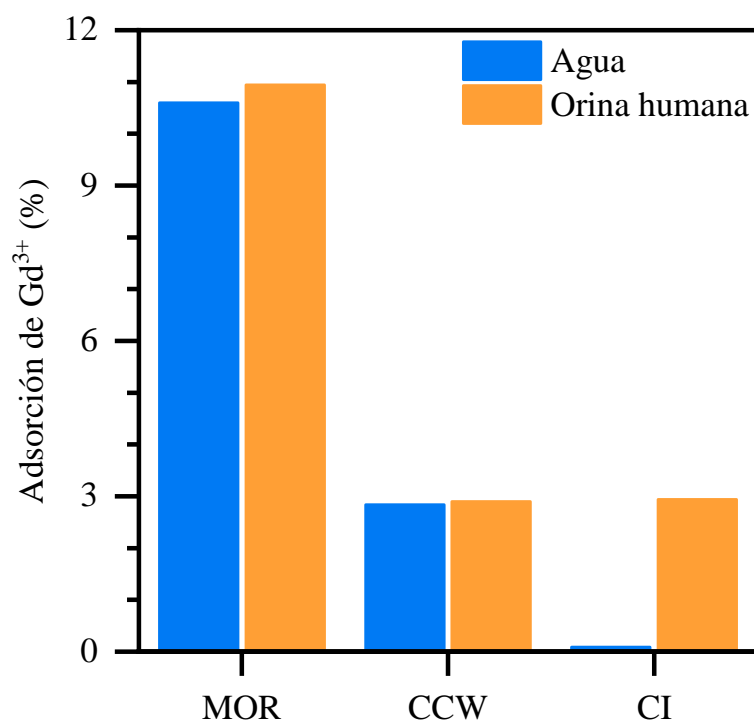


Figura 3.13 Histogramas de la adsorción de Gd³⁺ sobre distintos materiales en disolución acuosa y matriz de orina humana.

Conclusiones

La adsorción de Gd^{3+} en disolución acuosa y de orina humana fue más eficiente utilizando mordenita sintética que los biocarbones obtenidos con residuos de café. Bajo las condiciones experimentales de este estudio, el porcentaje de recuperación de gadolinio fue menor al 15% en todos los sistemas evaluados. Sin embargo, el carbón “estampado” fue el único adsorbente que mostró selectividad hacia el elemento de tierras raras en la matriz orgánica. Este hecho, impulsa la aplicación de este material en condiciones de pH más favorables ($5 < \text{pH} < 7$).

Los residuos de café contenían 1.37% de cenizas, 28.68% de humedad y elementos característicos de materiales lignocelulósicos como K, Ca, Mg, P, S y Na. Estas características y el análisis termogravimétrico revelaron que la temperatura óptima para la carbonización de esta biomasa era 600 °C. El pretratamiento de los residuos fue una fase que delimitó la reproducibilidad del método de obtención del biocarbón de café. Pues se determinó que la biomasa debe someterse a dos procesos de secado; uno solar y otro dieléctrico. También, se estableció que el equilibrio de sorción de Dotarem sobre estos residuos se alcanzaba en 4.5 h y que tiempos de contacto más prolongados no generaban una variación significativa en este porcentaje.

Adicionalmente, durante la carbonización de distintos lotes de residuos se observó que el rendimiento de la carbonización era del 21%. La impregnación del café con una disolución concentrada de Dotarem (2.5 g L^{-1}) generó un carbón con una superficie específica de $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, favoreció la extracción del gadolinio del carbón resultante y propició la obtención de materiales con un mayor contenido grafitico. Por otra parte, la elección adecuada del agente ácido de lavado del biocarbón fue crucial para lograr la extracción del gadolinio del adsorbente. El uso de HCl favoreció la formación de $GdCl_3$, mientras que el HNO_3 generó la obtención de Gd_2O_3 . Además, los carbones lavados con HCl mostraron superficies específicas más altas que los lavados con HNO_3 . Finalmente, el escalamiento de este proceso fue factible gracias a los cálculos de transferencia de calor en las distintas etapas de degradación térmica de los residuos.

ANEXO A

Tabla A1. Reactivos utilizados en los experimentos de esta tesis.

Reactivo	Formula química	Marca	Características
Acetato de amonio	C ₂ H ₇ NO ₂	Fermont	Pureza 98.6%
Acetonitrilo	C ₂ H ₃ N	Merck	Disolvente orgánico grado HPLC
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	Sigma Aldrich	Pureza ≥ 99%
Ácido clorhídrico	HCl	Merck	Pureza 37%
Ácido etilendiaminotetraacético	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Merck	
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	Sigma Aldrich	Pureza ≥ 95%
Ácido nítrico	HNO ₃	J. T. Baker	Pureza 64.9%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Meyer	Pureza 98.08%
Cera aglomerante	C ₃₈ H ₇₆ N ₂ O ₂	Merck	Cera para análisis de XRF, pureza 100%
Citrato de sodio tribásico dihidratado	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ •2H ₂ O	Sigma Aldrich	Pureza ≥ 99%
Creatinina	C ₄ H ₇ N ₃ O	Sigma Aldrich	Pureza ≥ 98%
Etanol	C ₂ H ₆ O	Sigma Aldrich	Anhídrido, pureza ≥ 99.5%
Etanol	C ₂ H ₆ O		Grado técnico
Gadolinio	Gd ³⁺	Fulka	Estándar para AAS (999 ± 6 mg L ⁻¹)
Gadoterato de meglumina	[C ₁₆ H ₂₆ N ₄ O ₈ Gd] ⁻ [C ₇ H ₁₇ NO ₅] ⁺	Guerbet	Dotarem [®] , 0.5 mmol mL ⁻¹
Hidróxido de amonio	NH ₅ O	Sigma Aldrich	Pureza 28.8%
Hidróxido de sodio	NaOH	J. T. Baker	Perlas, pureza 98.4%
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	Sigma Aldrich	
Metanol	CH ₄ O	Merck	Disolvente orgánico grado HPLC
Mordenita		Zeolyst	
Nitrato de potasio	KNO ₃	Sigma Aldrich	Pureza 95%
Orina sintética		Synthetic Urine	
Óxido de hierro II, III	Fe ₃ O ₄	Sigma Aldrich	Nanoesferas (50 ≤ d ≤ 100 nm), pureza 97%, Material de referencia
Óxido de silicio	SiO ₂		
Terbutóxido de titanio	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	Sigma Aldrich	Pureza ≥ 97%
Tetraetoxisilano	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Merck	Pureza 99.9%
Urea	CH ₄ N ₂ O	Sigma Aldrich	Pureza ≥ 98%

ANEXO B

Tabla B1. Equipos utilizados durante el desarrollo de esta investigación.

Equipo	Marca	Modelo
Agitador mecánico orbital	IKA	AS 260-1
Agitador mecánico de aspas	MLW	ER 10
Analizador térmico	Netzsch	STA 449 F3 Jupiter
Balanza analítica	Ohaus	D250
Centrifuga	Eppendorf	5415 D
Controlador de temperatura	Corio	Julabo
Cromatógrafo de líquidos	Agilent	Serie 1200 Infinity
Detector de arreglo de diodos	Agilent	Serie 1290 Infinity
Detector ESI-QqQ-ToF-MS	Agilent	Serie 6520
Cromatógrafo de líquidos	Agilent	Serie 1200 μ -LC
Detector ICP-MS	Agilent	Serie 7500ce
Cromatógrafo de líquidos	Agilent	Serie 1260 Infinity II
Detector de longitud de onda múltiple	Agilent	Serie 1260 Infinity II
Difractómetro de rayos X	Malvern Panalytical	Empyrean
Fuente de radiación de Cu $K\alpha$		
Equipo de adsorción volumétrica	Quantachrome Instruments	AUTOSORB 1
Espectrofotómetro de emisión atómica ICP-OES	Varian	725-ES
Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X	Bruker	S8 Tiger
Fuente de radiación de Rh	Bruker	AXS
Espectrofotómetro infrarrojo	Thermo Scientific	Nicolet 6700
Accesorio de ATR	Thermo Scientific	Smart iTR
Espectrómetro Mössbauer de aceleración constante	UT Delft (RID)	
Fuente $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$		
Espectrofotómetro Raman	Horiba	Xplora One
Espectrofotómetro UV-Vis	HACH	DR 5000
Estufa hermética	Lab-Line Instruments	∫
Horno tubular	MTI Corporation	GSL-1100X
Horno tubular	Carbolite Gero	STF
Controlador de temperatura	Eurotherm	92
Programador digital de rampas de calentamiento	Eurotherm	808
Horno tubular rotatorio	MTI Corporation	OTF-1200X
Lavadora ultrasónica	Cole Parmer	08895-12
Microscopio electrónico de barrido	Tescan	MAIA 3
Microscopio electrónico de barrido	FEI	Verios 460
Detector de dispersión de energía	Ametek	

Detector concéntrico de retrodispersión	Through-Lens	
Detector de electrones secundarios	Everhart-Thornley	
Detector segmentado de transmisión y barrido	STEM III	
Microscopio electrónico de transmisión	FEI	Tecani G20
Cámara multiplicadora de electrones ultrasensitiva	AMT	CCD
Parilla	IKA	RT-5
Prensa	Chemplex	Spectro Press
Tamizador automático	Retsch	AS-200
Valorador potenciométrico	Metrohm	Titrande 809

ANEXO C

Intensidades de las reflexiones características de las fases cristalinas identificadas en el refinamiento Rietveld.

Anatasa AMCSD-0019093	
2θ	Intensidad
25.33	100
36.98	6.32
37.82	20.47
38.6	7.17
48.08	28.85
53.93	18.58
55.12	18.21
62.17	3.07
62.75	14.36
68.82	6.39
70.36	7.1
75.12	11.03
76.12	2.96
82.76	5.64
83.25	2.12
83.25	2.12

Rutilo AMCSD-0005160					
2θ	Intensidad	2θ	Intensidad	2θ	Intensidad
25.38	100	54.51	2.08	72.09	2.27
25.73	78.87	55.33	34.76	72.14	1.17
30.86	99.94	55.82	5.98	73.76	2.55
32.87	4.95	57.27	16.78	74.61	1.29
36.31	24.83	57.44	1.1	77.12	5.47
37.36	18.19	57.81	2.34	77.27	2.19
38.02	7.92	60.12	6.98	79.2	1.46
38.43	2.18	62.17	12.6	79.45	3.33
39.28	4.21	63.55	8.52	82.46	3.29
40.03	3.84	63.78	11.76	82.65	1.75
40.23	15.99	64.24	7.21	82.94	1.33
42.41	16.24	64.68	4.37	83.54	1.55
46.15	21.24	64.74	7.55	83.88	5.11
46.45	1.25	65.13	15.49	84.48	4.75
48.11	34.28	66.01	9.16	84.92	1.12
49.25	21.56	68.93	7.7	84.96	1.39
49.79	3.06	70.58	10.11	85.32	1.54
52.13	3.79	71.67	3.63	86.93	5.31
54.32	24.18	71.85	1.25	87	3.01

ANEXO D

Cálculos para el escalamiento del secado y la carbonización de residuos de café

Para estandarizar y escalar la producción de biocarbón a partir de residuos de café es necesario conocer la cantidad de calor requerida en cada etapa del proceso. Durante la obtención del adsorbente se identificaron las etapas descritas en la Tabla D.1.

Tabla D1. Etapas de transferencia de calor durante la carbonización de residuos de café.

Etapa	Temperatura (°C)	Calor (Q)	Observación
I	20–100	Sensible	Secado No hay cambio de estado de agregación
II	100	Latente	Vaporización
III	100–600	Sensible	Descomposición térmica/carbonización No hay cambio de estado de agregación

Para estandarizar el proceso de secado de los residuos de café, es necesario determinar el calor específico (CP) de la materia prima.

Sabiendo que para este tipo de residuo:

$$CP \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \times \text{K}} \right] = 1.3556 + 5.7859 \text{ CH}$$

donde:

CH: contenido de humedad

$$CP = 1.3556 + 5.7859 (0.3) = \mathbf{3.09137} \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \times \text{K}}$$

A continuación, se calcula el requerimiento energético de cada etapa.

$$Q = mCP(T_2 - T_1)$$

donde:

m: masa del residuo [kg]

T: temperatura [K]

Considerando **0.42 kg de residuos de café:**

ETAPA I:

$$Q_1 = (0.42 \text{ kg})(3.09137 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \times \text{K}})(373 - 293)\text{K}$$

$$Q_1 = 97.3781 \text{ kJ}$$

ETAPA II:

En esta etapa es necesario calcular el calor latente de vaporización del agua en el café.

$$L = (2502.4 - 2.42958T)[1 + 1.444408 \exp(-21.5011CH)]$$

donde:

L: calor latente de vaporización [kJ kg⁻¹]

T: temperatura del café [°C]

$$L = [2502.4 - (2.42958 \times 100)][1 + 1.444408 \exp(-21.5011 \times 0.3)]$$

$$L = 2259.442 [1 + 1.444408 \exp(-6.4503)]$$

$$L = 2259.442 \times 1.00228$$

$$L = 2264.597 \text{ kJ kg}^{-1} \rightarrow 951.1293 \text{ kJ}$$

ETAPA III:

$$Q_{\text{carbonización}} = (0.42 \text{ kg})(3.09137 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \times \text{K}})(873 - 373)\text{K}$$

$$Q = 649.1877 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{secado}} = Q_1 + L = 1048.5074 \text{ kJ}$$

$$Q_{\text{total}} = Q_1 + L + Q_{\text{carbonización}} = 1697.6951 \text{ kJ}$$

Finalmente, en la Tabla D2 se muestran los parámetros considerados para realizar los cálculos para el escalamiento del proceso.

Tabla D2. Parámetros de escalamiento para la carbonización de residuos de café.

Parámetro	Horno 1	Horno 2
Potencia nominal (kJ s ⁻¹)	1.2	4
Tiempo de carbonizado (h)	1	x
Masa de residuos (g)	8.5	130

Primero, se calcula la cantidad de energía suministrada por g de material al utilizar el Horno 1:

$$\text{Horno 1: } 1.2 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \times 3600 \text{ s} = \frac{4320 \text{ kJ}}{8.5 \text{ g}} = \mathbf{508.24 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}}$$

Después, se calcula el tiempo de carbonizado necesario para suministrar la energía requerida usando el Horno 2:

$$\text{Horno 2: } 508.24 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \times 130 \text{ g} = \frac{101647.06 \text{ kJ}}{4 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}} = 25412 \text{ s} = \mathbf{4.59 \text{ h}}$$

ANEXO E

Cálculos para determinar las condiciones de los experimentos de adsorción de Gd³⁺

En estudios de MRI, la dosis recomendada de Dotarem es 0.2 mL kg⁻¹. Considerando que el Dotarem contiene 376.9 g L⁻¹ de gadoterato de meglumina una persona de 60 kg requiere:

$$60 \text{ kg} \times 0.2 \frac{\text{mL Dotarem}}{\text{kg}} = 12 \text{ mL Dotarem} = 0.012 \text{ L Dotarem}$$

Equivalente a:

$$0.012 \text{ L Dotarem} \times 376.9 \frac{\text{g Gd} - \text{DOTA}}{\text{L Dotarem}} = 4.52 \text{ g Gd} - \text{DOTA}$$

Ya que el tiempo de vida media plasmática del GBCA oscila entre 1.5–30 h, se consideró que el Gd-DOTA se excreta en un volumen promedio orina de 2L, entonces:

$$4.52 \frac{\text{g Gd} - \text{DOTA}}{2 \text{ L orina}} = 2.26 \frac{\text{g}}{\text{L}} \sim 2300 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Equivalente a:

$$2300 \frac{\text{mg Gd} - \text{DOTA}}{\text{L}} \times \frac{157.25 \text{ mg Gd}}{753.86 \text{ mg Gd} - \text{DOTA}} = 479.76 \frac{\text{mg Gd}}{\text{L}}$$

La mordenita sintética utilizada en esta tesis tiene una REC de 712 μeq g⁻¹ [184], por lo tanto:

$$480 \frac{\text{mg Gd}}{\text{L}} \times \frac{\text{meq}}{52.42 \text{ mg}} = 9.16 \frac{\text{meq Gd}}{\text{L}} = 0.00916 \frac{\text{meq Gd}}{\text{mL}}$$

Considerando **50 mg de mordenita**:

$$0.712 \frac{\text{meq}}{\text{g MOR}} \times 0.05 \text{ g MOR} = 0.0356 \text{ meq}$$

Para garantizar una saturación de la zeolita se debe agregar:

$$0.0356 \text{ meq} \times \frac{\text{mL}}{0.00916 \text{ meq Gd}} = \mathbf{3.88 \text{ mL}}$$

$${}^{20}C_0 = 480 \text{ mg Gd L}^{-1}$$

$${}^{21}m/v = 12.89 \text{ g L}^{-1}$$

²⁰ C₀: Concentración inicial

²¹ m: masa del adsorbente, v: volumen de la disolución

REFERENCIAS

- [1] G.F. Birch, D.S. Drage, K. Thompson, G. Eaglesham, J.F. Mueller, Emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, a food additive and pesticides) in waters of Sydney estuary, Australia, *Mar Pollut Bull.* 97 (2015) 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.06.038>.
- [2] D.A. Martinez Gomez, S. Baca, E.J. Walsh, Lethal and sublethal effects of selected PPCPs on the freshwater rotifer, *Platyonus patulus*, *Environ Toxicol Chem.* 34 (2015) 913–922. <https://doi.org/10.1002/etc.2873>.
- [3] S. Gabarrón, W. Gernjak, F. Valero, A. Barceló, M. Petrovic, I. Rodríguez-Roda, Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electro dialysis reversal technology, *J Hazard Mater.* 309 (2016) 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.015>.
- [4] A. Talib, T.O. Randhir, Managing emerging contaminants: Status, impacts, and watershed-wide strategies, *Expo Health.* 8 (2016) 143–158. <https://doi.org/10.1007/s12403-015-0192-4>.
- [5] K. Kuroda, R. Itten, L. Kovalova, C. Ort, D.G. Weissbrodt, C.S. McArdell, Hospital-use pharmaceuticals in swiss waters modeled at high spatial resolution, *Environ Sci Technol.* 50 (2016) 4742–4751. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00653>.
- [6] M.P. Elizalde-González, E. García-Díaz, M. González-Perea, J. Mattusch, Removal of gadolinium-based contrast agents: adsorption on activated carbon, *Environmental Science and Pollution Research.* 24 (2017) 8164–8175. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8491-x>.
- [7] Y.D. Xiao, R. Paudel, J. Liu, C. Ma, Z.S. Zhang, S.K. Zhou, MRI contrast agents: Classification and application (Review), *Int J Mol Med.* 38 (2016) 1319–1326. <https://doi.org/10.3892/ijmm.2016.2744>.

- [8] Y. Bao, J.A. Sherwood, Z. Sun, Magnetic iron oxide nanoparticles as T1 contrast agents for magnetic resonance imaging, *J Mater Chem C Mater.* 6 (2018) 1280–1290. <https://doi.org/10.1039/c7tc05854c>.
- [9] J. Rogowska, E. Olkowska, W. Ratajczyk, L. Wolska, Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments, *Environ Toxicol Chem.* 37 (2018) 1523–1534. <https://doi.org/10.1002/etc.4116>.
- [10] S. Aime, P. Caravan, Biodistribution of gadolinium-based contrast agents, including gadolinium deposition, *Journal of Magnetic Resonance Imaging.* 30 (2009) 1259–1267. <https://doi.org/10.1002/jmri.21969>.
- [11] J. Kurtkoti, T. Snow, B. Hiremagalur, Gadolinium and nephrogenic systemic fibrosis: Association or causation, *Nephrology.* 13 (2008) 235–241. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1797.2007.00912.x>.
- [12] Z. Zou, H.L. Zhang, G.H. Roditi, T. Leiner, W. Kucharczyk, M.R. Prince, Nephrogenic systemic fibrosis: Review of 370 biopsy-confirmed cases, *JACC Cardiovasc Imaging.* 4 (2011) 1206–1216. <https://doi.org/10.1016/j.jcmg.2011.08.013>.
- [13] B. Zhang, L. Liang, W. Chen, C. Liang, S. Zhang, An updated study to determine association between gadolinium-based contrast agents and nephrogenic systemic fibrosis, *PLoS One.* 10 (2015). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129720>.
- [14] B. Di Gou, S. Bian, T.L. Zhang, K. Wang, Gadolinium-promoted precipitation of calcium phosphate is associated with profibrotic activation of RAW 264.7 macrophages, *Toxicology in Vitro.* 24 (2010) 1743–1749. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2010.05.004>.
- [15] K.A. Layne, P.I. Dargan, J.R.H. Archer, D.M. Wood, Gadolinium deposition and the potential for toxicological sequelae—A literature review of issues surrounding gadolinium-based contrast agents, *Br J Clin Pharmacol.* 84 (2018) 2522–2534. <https://doi.org/10.1111/bcp.13718>.

- [16] M. Rogosnitzky, S. Branch, Gadolinium-based contrast agent toxicity: a review of known and proposed mechanisms, *BioMetals*. 29 (2016) 365–376. <https://doi.org/10.1007/s10534-016-9931-7>.
- [17] A. Canga, M. Kislikova, M. Martínez-Gálvez, M. Arias, P. Fraga-Rivas, C. Poyatos, Á.L.M. de Francisco, Función renal, fibrosis sistémica nefrogénica y otras reacciones adversas asociadas a los medios de contraste basados en el gadolinio, *Nefrología*. 34 (2014) 428–438. www.hindawi.com/journals/ijn/2012/912189/fig1/.
- [18] M. Birka, K.S. Wentker, E. Luschmüller, B. Arheilger, C.A. Wehe, M. Sperling, R. Stadler, U. Karst, Diagnosis of Nephrogenic Systemic Fibrosis by means of Elemental Bioimaging and Speciation Analysis, *Anal Chem*. 87 (2015) 3321–3328. <https://doi.org/10.1021/ac504488k>.
- [19] European Medicines Agency, EMA’s final opinion confirms restrictions on use of linear gadolinium agents in body scans, European Medicines Agency Science Medicines Health. (2017). <https://www.ema.europa.eu/en/news/emas-final-opinion-confirms-restrictions-use-linear-gadolinium-agents-body-scans> (accessed May 7, 2023).
- [20] Guerbet, La FDA aprobó el Dotarem® (gadoterato de meglumina), primer medio de contraste macrocíclico e iónico basado en gadolinio de los Estados Unidos, CISION PR Newswire. (2013). <https://www.prnewswire.com/news-releases/la-fda-aprobo-el-dotarem-gadoterato-de-meglumina-primer-medio-de-contraste-macro-ciclico-e-ionico-basado-en-gadolinio-de-los-estados-unidos-202499191.html> (accessed May 7, 2023).
- [21] M. Port, J.M. 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, *BioMetals*. 21 (2008) 469–490. <https://doi.org/10.1007/s10534-008-9135-x>.
- [22] R. Brünjes, T. Hofmann, Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems, *Water Res*. 182 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115966>.
- [23] DRUGBANK, Gadoteric acid, (n.d.). <https://go.drugbank.com/drugs/DB09132> (accessed May 7, 2023).

- [24] M. Cyris, I. Salzkotten, Behavior of gadolinium-based diagnostics in water treatment, Universität Duisburg-Essen, 2013.
- [25] A.E. Merbach, L. Helm, E. Tóth, The chemistry of contrast agents in medical magnetic resonance imaging., John Wiley & Sons, Ltd., 2013.
- [26] M. Le Fur, P. Caravan, The biological fate of gadolinium-based MRI contrast agents: a call to action for bioinorganic chemists, *Metallomics*. 11 (2019) 240–254. <https://doi.org/10.1039/c8mt00302e>.
- [27] W.D. Callister, Materials science engineering. An introduction, Third, Wiley, 1995.
- [28] R.M. Jones, Mechanics of composite materials, Second, Taylor and Francis, 1999.
- [29] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chem Rev*. 112 (2012) 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- [30] F.L. Matthews, R.D. Rawlings, Composite materials: Engineering and science, First, Chapman & Hall, 1999.
- [31] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*. 93 (2013) 1268–1287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059>.
- [32] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal Chem*. 90 (2018) 398–428. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577>.
- [33] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl Catal B*. 125 (2012) 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- [34] J. Wang, S. Wang, Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview, *J Clean Prod*. 315 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128202>.

- [35] R. Chalasani, S. Vasudevan, Cyclodextrin-functionalized Fe₃O₄@TiO₂: Reusable, magnetic nanoparticles for photocatalytic degradation of endocrine-disrupting chemicals in water supplies, *ACS Nano*. 7 (2013) 4093–4104. <https://doi.org/10.1021/nn400287k>.
- [36] A. Truppi, F. Petronella, T. Placido, M. Striccoli, A. Agostiano, M.L. Curri, R. Comparelli, Visible-light-active TiO₂-based hybrid nanocatalysts for environmental applications, *Catalysis*. 100 (2017) 1–33.
- [37] K. Mondal, A. Sharma, Recent advances in the synthesis and application of photocatalytic metal-metal oxide core-shell nanoparticles for environmental remediation and their recycling process, *RSC Adv*. 6 (2016) 83589–83612. <https://doi.org/10.1039/c6ra18102c>.
- [38] A.A. Peláez-Cid, M.M.M. Teutli-León, Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon, in: V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet (Eds.), *Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*, 2012: p. 92.
- [39] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M.À. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, H. Pereira, The chemical composition of exhausted coffee waste, *Ind Crops Prod*. 50 (2013) 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>.
- [40] K.C. Kemp, S. Bin Baek, W. Lee, M. Meyyappan, K.S. Kim, Activated carbon derived from waste coffee grounds for stable methane storage, *Nanotechnology*. 26 (n.d.) 385602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/38/385602>.
- [41] X. Wen, H. Liu, L. Zhang, J. Zhang, C. Fu, X. Shi, E. Mijowska, M. Chen, D. Wang, Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes, *Bioresour Technol*. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.011>.
- [42] L. Giraldo, J.C. Moreno-pirajan, Synthesis of Activated Carbon Mesoporous from Coffee Waste and Its Application in Adsorption Zinc and Mercury Ions from Aqueous Solution, 9 (2012) 938–949.

- [43] D.Y. Chung, Y.J. Son, J.M. Yoo, J. Soo, C. Ahn, S. Park, Y. Sung, Coffee Waste-Derived Hierarchical Porous Carbon as a Highly Active and Durable Electrocatalyst for Electrochemical Energy Applications Coffee Waste-Derived Hierarchical Porous Carbon as a Highly Active and Durable Electrocatalyst for Electrochemical Energy, (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13799>.
- [44] R. Lafi, A. Fradj, A. Hafiane, B.H. Hameed, Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution, 31 (2014) 2198–2206. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0171-7>.
- [45] D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M.À. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, H. Pereira, The chemical composition of exhausted coffee waste, *Ind Crops Prod.* 50 (2013) 423–429. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.07.056>.
- [46] F.J. Cerino-Córdova, N.E. Dávila-Guzmán, A.M. García León, J.J. Salazar-Rabago, E. Soto-Regalado, Revalorization of coffee waste, in: *Coffee-Production and Research*, IntechOpen, 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92303>.
- [47] W. Xing, Y. Wu, C. Li, J. Lu, X. Lin, C. Yu, Biomass activated carbon/SiO₂-based imprinted membranes for selective separation of atrazine: A synergistic integration system, *ACS Sustain Chem Eng.* 8 (2020) 5636–5647. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00232>.
- [48] L. Qian, W. Liu, M. Yang, V. Nica, J. Yang, H. Liu, L. Ning, S. Zhang, Q. Zhang, Zwitterionic polymer chain-assisted lysozyme imprinted core-shell carbon microspheres with enhanced recognition and selectivity, *Talanta.* 217 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121085>.
- [49] M. Braun, G. Zavanyi, A. Laczovics, E. Berényi, S. Szabó, Can aquatic macrophytes be biofilters for gadolinium based contrasting agents?, *Water Res.* 135 (2018) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.074>.
- [50] L. Bendakovská, A. Krejčová, T. Weidlich, Sorption and biosorption of Gd-based contrast agents in the water environment, *Chemical Papers.* 73 (2019) 2995–3003. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-00751-8>.

- [51] M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, M.A. Guerrero-Morales, J. Mattusch, Preparation, characterization, and application of TiO₂/Carbon composite: Adsorption, desorption and photocatalysis of Gd-DOTA, *Process Safety and Environmental Protection*. 120 (2018) 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.012>.
- [52] M. Birka, J. Roscher, M. Holtkamp, M. Sperling, U. Karst, Investigating the stability of gadolinium based contrast agents towards UV radiation, *Water Res.* 91 (2016) 244–250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.012>.
- [53] L.A. Souza, R.M.A. Pedreira, M. Miró, V. Hatje, Evidence of high bioaccessibility of gadolinium-contrast agents in natural waters after human oral uptake, *Science of the Total Environment*. 793 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148506>.
- [54] U. S. Food and Drug Administration, La FDA aprobó el Dotarem, primer medio de contraste macrocíclico e iónico basado en gadolinio de los Estados Unidos, (n.d.). <https://www.prnewswire.com/news-releases/la-fda-aprobo-el-dotarem-gadoterato-de-meglumina-primer-medio-de-contraste-macro-ciclico-e-ionico-basado-en-gadolinio-de-los-estados-unidos-202499191.html> (accessed February 13, 2023).
- [55] P. Ebrahimi, M. Barbieri, Gadolinium as an emerging microcontaminant in water resources: Threats and opportunities, *Geosciences (Switzerland)*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/geosciences9020093>.
- [56] K. Kümmerer, E. Helmers, Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment, *Environ Sci Technol.* 34 (2000) 573–577. <https://doi.org/10.1021/es990633h>.
- [57] P. Möller, T. Paces, P. Dulski, G. Morteani, Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the City of Prague, Czech Republic, *Environ Sci Technol.* 36 (2002) 2387–2394. <https://doi.org/10.1021/es010235q>.
- [58] Y. Zhu, M. Hoshino, H. Yamada, A. Itoh, H. Haraguchi, Gadolinium anomaly in the distributions of rare earth elements observed for coastal seawater and river waters around Nagoya city, *Bull Chem Soc Jpn.* 77 (2004) 1835–1842. <https://doi.org/10.1246/bcsj.77.1835>.

- [59] M. Bau, A. Knappe, P. Dulski, Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States, *Chemie Der Erde*. 66 (2006) 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2006.01.002>.
- [60] M.G. Lawrence, C. Ort, J. Keller, Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia, *Water Res.* 43 (2009) 3534–3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.033>.
- [61] M. Rabiet, F. Brissaud, J.L. Seidel, S. Pistre, F. Elbaz-Poulichet, Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France), *Chemosphere*. 75 (2009) 1057–1064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.036>.
- [62] S. Kulaksiz, M. Bau, Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities, *Applied Geochemistry*. 26 (2011) 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.011>.
- [63] J.P. Goullé, E. Saussereau, L. Mahieu, D. Cellier, J. Spiroux, M. Guerbet, Importance of anthropogenic metals in hospital and urban wastewater: Its significance for the environment, *Bull Environ Contam Toxicol*. 89 (2012) 1220–1224. <https://doi.org/10.1007/s00128-012-0829-y>.
- [64] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R.H. Lindberg, D. Schwesig, B.M. Gawlik, EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* 47 (2013) 6475–6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>.
- [65] N. Tepe, M. Romero, M. Bau, High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012, *Applied Geochemistry*. 45 (2014) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.006>.

- [66] R.M.A. Pedreira, K. Pahnke, P. Böning, V. Hatje, Tracking hospital effluent-derived gadolinium in Atlantic coastal waters off Brazil, *Water Res.* 145 (2018) 62–72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.08.005>.
- [67] M.P. Elizalde-González, Sistema para el tratamiento de orina con alto contenido de gadolinio desechado por pacientes IRM, 2021.
- [68] W. Yantasee, G.E. Fryxell, G.A. Porter, K. Pattamakomsan, V. Sukwarotwat, W. Chouyyok, V. Koonsiripaiboon, J. Xu, K.N. Raymond, Novel sorbents for removal of gadolinium-based contrast agents in sorbent dialysis and hemoperfusion: preventive approaches to nephrogenic systemic fibrosis, *Nanomedicine.* 6 (2010) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.05.002>.
- [69] G.I. Lozano Gutiérrez, O. Ornelas Dávila, C. López Aguilar, M.M. Dávila Jiménez, R. Silva González, I. Sirés, E. Brillas, D. Fabregat-Safont, A.F. Roig Navarro, J. Beltrán Arandes, J. v. Sancho Llopis, Electrochemical oxidation of meglumine in a pharmaceutical formulation using a nanocomposite anode, *Electrochim Acta.* 437 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141457>.
- [70] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD, *J Appl Crystallogr.* 48 (2015) 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>.
- [71] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, QUALX: A computer program for qualitative analysis using powder diffraction data, *J Appl Crystallogr.* 41 (2008) 815–817. <https://doi.org/10.1107/S0021889808016956>.
- [72] N. Doebelin, R. Kleeberg, Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *J Appl Crystallogr.* 48 (2015) 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- [73] J. Bergmann, R. Kleeberg, Fundamental parameters versus learnt profiles using the Rietveld program BGMN, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2001: pp. 30–35. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.30>.

- [74] H. Topsøe, J.A. DUMESIC, M. Boudart, Mössbauer spectra of stoichiometric and nonstoichiometric Fe₃O₄ microcrystals, *Le Journal de Physique Colloques*. 35 (1974) C6-411-C6-413. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:1974680>.
- [75] H. Narayani, H. Arayapurath, S. Shukla, Significance of silica interlayer in magnetic photocatalyst having γ -Fe₂O₃ as a magnetic ceramic core, *Sci Adv Mater*. 5 (2013) 1060–1073. <https://doi.org/10.1166/sam.2013.1555>.
- [76] P. Qiu, W. Li, B. Thokchom, B. Park, M. Cui, D. Zhao, J. Khim, Uniform core-shell structured magnetic mesoporous TiO₂ nanospheres as a highly efficient and stable sonocatalyst for the degradation of bisphenol-A, *J Mater Chem A Mater*. 3 (2015) 6492–6500. <https://doi.org/10.1039/c4ta06891b>.
- [77] J. Fock, L.K. Bogart, D. González-Alonso, J.I. Espeso, M.F. Hansen, M. Varón, C. Frandsen, Q.A. Pankhurst, On the “centre of gravity” method for measuring the composition of magnetite/maghemite mixtures, or the stoichiometry of magnetite-maghemite solid solutions, via ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, *J Phys D Appl Phys*. 50 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa73fa>.
- [78] M.I. Dar, S.A. Shivashankar, Single crystalline magnetite, maghemite, and hematite nanoparticles with rich coercivity, *RSC Adv*. 4 (2014) 4105–4113. <https://doi.org/10.1039/c3ra45457f>.
- [79] L. MacHala, J. Tuček, R. Zbořil, Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: A review, *Chemistry of Materials*. 23 (2011) 3255–3272. <https://doi.org/10.1021/cm200397g>.
- [80] J. Bergmann, R. Kleeberg, Fundamental parameters versus learnt profiles using the Rietveld program BGMN, *Materials Science Forum*. 378–381 (2001) 30–35. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.30>.
- [81] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobozzo, A. Moliterni, R. Rizzi, QUALX: A computer program for qualitative analysis using powder diffraction data, *J Appl Crystallogr*. 41 (2008) 815–817. <https://doi.org/10.1107/S0021889808016956>.

- [82] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, R. Rizzi, QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD, *J Appl Crystallogr.* 48 (2015) 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>.
- [83] N. Doebelin, R. Kleeberg, Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN, *J Appl Crystallogr.* 48 (2015) 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>.
- [84] J. Tafjord, S.K. Regli, A.I. Dugulan, M. Rønning, E. Rytter, A. Holmen, R. Myrstad, J. Yang, Influence of temperature during pyrolysis of Fe-alginate: Unraveling the pathway towards highly active Fe/C catalysts, *Appl Catal A Gen.* 644 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118834>.
- [85] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry.* 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [86] M.A. Guerrero-Morales, Adsorción y fotodegradación del complejo de Gd-DOTA, Maestría, Universidad Autónoma de Puebla, 2016.
- [87] L. Telgmann, H. Faber, S. Jahn, D. Melles, H. Simon, M. Sperling, U. Karst, Identification and quantification of potential metabolites of Gd-based contrast agents by electrochemistry/separations/mass spectrometry, *J Chromatogr A.* 1240 (2012) 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.088>.
- [88] M.M. Dávila-Jiménez, M.P. Elizalde-González, M.A. Guerrero-Morales, J. Mattusch, Preparation, characterization, and application of TiO₂/carbon composite: Adsorption, desorption and photocatalysis of Gd-DOTA, *Process Safety and Environmental Protection.* 120 (2018) 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.012>.
- [89] J. Rogowska, E. Olkowska, W. Ratajczyk, L. Wolska, Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments, *Environ Toxicol Chem.* 37 (2018) 1523–1534. <https://doi.org/10.1002/etc.4116>.

- [90] G.H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals, 1968.
- [91] R.T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmak, J. Hok, Extending Dieke's diagram, NI (A. Meijerink) Journal of Luminescence. 87 (2000).
- [92] E.A. Alvarez-Aguñaga, M.P. Elizalde-González, S.A. Sabinas-Hernández, Unpredicted photocatalytic activity of clinoptilolite-mordenite natural zeolite, RSC Adv. 10 (2020) 39251–39260. <https://doi.org/10.1039/d0ra06421a>.
- [93] G.H. Dieke, L.A. Hall, Fluorescent lifetimes of rare earth salts and ruby, J Chem Phys. 27 (1957) 465–467. <https://doi.org/10.1063/1.1743747>.
- [94] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances, Appl Catal B. 244 (2019) 1021–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.080>.
- [95] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity, Fourth, New York, 1993.
- [96] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman, Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, Fifth, W. H., Freeman Company, New York, 2010.
- [97] I.A. Barbosa, L.D. Zanatta, D.M. Espimpolo, D.L. da Silva, L.F. Nascimento, F.B. Zanardi, P.C. de Sousa Filho, O.A. Serra, Y. Iamamoto, Magnetic diatomite(Kieselguhr)/Fe₂O₃/TiO₂ composite as an efficient photo-Fenton system for dye degradation, Solid State Sci. 72 (2017) 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.08.007>.
- [98] E. Avraham, D. Meyerstein, A. Lerner, G. Yardeni, S. Pevzner, I. Zilbermann, P. Moisy, E. Maimon, I. Popivker, Reactions of methyl, hydroxyl and peroxy radicals with the DOTA chelating agent used in medical imaging, Free Radic Biol Med. 180 (2022) 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2021.12.313>.
- [99] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu, New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂, Physical Chemistry Chemical Physics. 16 (2014) 20382–20386. <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>.

- [100] A. Mills, C. O'Rourke, K. Moore, Powder semiconductor photocatalysis in aqueous solution: An overview of kinetics-based reaction mechanisms, *J Photochem Photobiol A Chem.* 310 (2015) 66–105. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.04.011>.
- [101] N. Roy, S.A. Alex, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, K. Kannabiran, A comprehensive update on antibiotics as an emerging water pollutant and their removal using nano-structured photocatalysts, *J Environ Chem Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104796>.
- [102] A. Ajmal, I. Majeed, R.N. Malik, H. Idriss, M.A. Nadeem, Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview, *RSC Adv.* 4 (2014) 37003–37026. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>.
- [103] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl Catal B.* 31 (2001) 145–157.
- [104] Y. Park, N.J. Singh, K.S. Kim, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, Fullerol-titania charge-transfer-mediated photocatalysis working under visible light, *Chemistry - A European Journal.* 15 (2009) 10843–10850. <https://doi.org/10.1002/chem.200901704>.
- [105] H. Sun, B. Dong, L. Song, J. Du, R. Gao, G. Su, L. Cao, High photodegradation ability of dyes by Fe(III)-tartrate/TiO₂ nanotubular photocatalyst supported via photo-Fenton reaction, *J Photochem Photobiol A Chem.* 334 (2017) 20–25. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.10.033>.
- [106] E. Alonso, A.M. Sherman, T.J. Wallington, M.P. Everson, F.R. Field, R. Roth, R.E. Kirchain, Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies, *Environ Sci Technol.* 46 (2012) 3406–3414. <https://doi.org/10.1021/es203518d>.
- [107] V. Gonzalez, D.A.L. Vignati, C. Leyval, L. Giamberini, Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry?, *Environ Int.* 71 (2014) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.019>.

- [108] F. Zhao, E. Repo, Y. Song, D. Yin, S. ben Hammouda, L. Chen, S. Kalliola, J. Tang, K.C. Tam, M. Sillanpää, Polyethylenimine-cross-linked cellulose nanocrystals for highly efficient recovery of rare earth elements from water and a mechanism study, *Green Chemistry*. 19 (2017) 4816–4828. <https://doi.org/10.1039/c7gc01770g>.
- [109] E.A. Alvarez-Aguñaga, M.P. Elizalde-González, E. García-Díaz, S.A. Sabinas-Hernández, UV-light-driven conversion of gadoterate meglumine: Insight into the photocatalyst's influence on conversion pathway, transformation products, and release of toxic ionic gadolinium, *Catal Commun*. 172 (2022) 106544. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106544>.
- [110] R. Brünjes, T. Hofmann, Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems, *Water Res*. 182 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115966>.
- [111] R. Qadeer, J. Hanif, M. Saleem, M. Afzal, Adsorption of gadolinium on activated charcoal from electrolytic aqueous solution, *J Radioanal Nucl Chem*. 159 (1992) 155–165.
- [112] E.W. Wilde, M.B. Goli, C.J. Berry, J.W. Santo Domingo, H.L. Martin, Removal of gadolinium nitrate from heavy water, Aiken, South Carolina, 2000. www.biochem.conferenceseries.com/Viewproject.
- [113] C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium (III) and gadolinium (III), *Miner Eng*. 20 (2007) 747–752. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.02.010>.
- [114] M.G. Lawrence, J. Keller, Y. Poussade, Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants, *Water Science and Technology*. 61 (2010) 685–692. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.885>.
- [115] H. Aghayan, A.R. Khanchi, A.R. Mahjoub, Synthesis and characterization of cesium molybdo vanado phosphate immobilized on platelet SBA-15: An efficient inorganic composite ion-exchanger for gadolinium ion sorption, *Appl Surf Sci*. 274 (2013) 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.005>.

- [116] W. Chen, L. Wang, M. Zhuo, Y. Liu, Y. Wang, Y. Li, Facile and highly efficient removal of trace Gd (III) by adsorption of colloidal graphene oxide suspensions sealed in dialysis bag, *J Hazard Mater.* 279 (2014) 546–553. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.075>.
- [117] K. Li, Q. Gao, G. Yadavalli, X. Shen, H. Lei, B. Han, K. Xia, C. Zhou, Selective adsorption of Gd³⁺ on a magnetically retrievable imprinted chitosan/carbon nanotube composite with high capacity, *ACS Appl Mater Interfaces.* 7 (2015) 21047–21055. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b07560>.
- [118] M.M. Hamed, S.E. Rizk, A.A. Nayl, Adsorption kinetics and modeling of gadolinium and cobalt ions sorption by an ion-exchange resin, *Particulate Science and Technology.* 34 (2016) 716–724.
- [119] H.M.H. Gad, M.M. Hamed, H.M.M. Abo-Eldahab, M.E. Moustafa, S.A. El-Reefy, Radiation-induced grafting copolymerization of resin onto the surface of silica extracted from rice husk ash for adsorption of gadolinium, *J Mol Liq.* 231 (2017) 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.088>.
- [120] Q. Gao, J.F. Xie, Y.T. Shao, C. Chen, B. Han, K.S. Xia, C.G. Zhou, Ultrafast and high-capacity adsorption of Gd (III) onto inorganic phosphorous acid modified mesoporous SBA-15, *Chemical Engineering Journal.* 313 (2017) 197–206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.068>.
- [121] X. Zheng, E. Liu, F. Zhang, J. Dai, Y. Yan, C. Li, Selective adsorption and separation of gadolinium with three-dimensionally interconnected macroporous imprinted chitosan films, *Cellulose.* 24 (2017) 977–988. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1136-2>.
- [122] S.K. Kuila, T.K. Kundu, Adsorption studies of gadolinium ion on graphitic carbon nitride, in: *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, Institute of Physics Publishing, 2018. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/338/1/012006>.
- [123] J. Wang, Adsorption of aqueous neodymium, europium, gadolinium, terbium, and yttrium ions onto nZVI-montmorillonite: kinetics, thermodynamic mechanism, and the influence

- of coexisting ions, *Environmental Science and Pollution Research*. 25 (2018) 33521–33537. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3296-0>.
- [124] P. Sappidi, A. Boda, S.M. Ali, J.K. Singh, Adsorption of gadolinium ions (Gd^{3+}) on the dibenzo crown ether (DBCE) and dicyclo hexano crown ether (DCHCE) grafted on the polystyrene surface: Insights from all atom molecular dynamics simulations and experiments, *The Journal of Physical Chemistry C*. 123 (2019) 12276–12285.
- [125] O. Stashkiv, V. Vasylechko, G. Gryshchouk, Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite, *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019 (2019) 197–204. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-197-204>.
- [126] Z. Bunina, K. Bryleva, K. Belikov, Synthesis and adsorption properties of gadolinium-imprinted divinylbenzene-based copolymers, *ACS Omega*. 6 (2021) 3336–3344.
- [127] I. Hamadneh, N.W. Al-Jundub, A.A. Al-Bshaish, A.H. Al-Dujiali, Adsorption of lanthanum (III), samarium (III), europium (III) and gadolinium (III) on raw and modified diatomaceous earth: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Desalination Water Treat*. 215 (2021) 119–135. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.26762>.
- [128] H.A. Madbouly, N.E. El-Hefny, Y.A. El-Nadi, Adsorption and separation of terbium (III) and gadolinium (III) from aqueous nitrate medium using solid extractant, *Sep Sci Technol*. 56 (2021) 681–693.
- [129] Z. Cai, A.D. Dwivedi, W.N. Lee, X. Zhao, W. Liu, M. Sillanpää, D. Zhao, C.H. Huang, J. Fu, Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds from water: Development and future trends, *Environ Sci Nano*. 5 (2018) 27–47. <https://doi.org/10.1039/c7en00644f>.
- [130] D. Rodríguez-Padrón, M.J. Muñoz-Batista, H. Li, K. Shih, A.M. Balu, A. Pineda, R. Luque, Spent coffee grounds-templated magnetic nanocatalysts for mild oxidations, *ACS Sustain Chem Eng*. 7 (2019) 17030–17038. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02919>.

- [131] D.Y. Chung, Y.J. Son, J.M. Yoo, J.S. Kang, C.Y. Ahn, S. Park, Y.E. Sung, Coffee waste-derived hierarchical porous carbon as a highly active and durable electrocatalyst for electrochemical energy applications, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9 (2017) 41303–41313. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13799>.
- [132] N.-W. Kuo, P.-C. Wu, Method for manufacturing activated carbon from coffee waste, US 2003/0196954 A1, 2003.
- [133] P. Nowicki, P. Skibiszewska, R. Pietrzak, NO₂ removal on adsorbents prepared from coffee industry waste materials, *Adsorption*. 19 (2013) 521–528. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9474-y>.
- [134] F. Boudrahem, A. Soualah, F. Aissani-Benissad, Pb (II) and Cd (II) removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride, *J Chem Eng Data*. 56 (2011) 1946–1955. <https://doi.org/10.1021/je1009569>.
- [135] S.M. Lamine, C. Ridha, H.M. Mahfoud, C. Mouad, B. Lotfi, A.H. Al-Dujaili, Chemical activation of an activated carbon prepared from coffee residue, *Energy Procedia*. 50 (2014) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.047>.
- [136] N.F. Tehrani, J.S. Aznar, Y. Kiros, Coffee extract residue for production of ethanol and activated carbons, *J Clean Prod*. 91 (2015) 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.031>.
- [137] M. Zięzio, B. Charmas, K. Jedynek, M. Hawryluk, K. Kucio, Preparation and characterization of activated carbons obtained from the waste materials impregnated with phosphoric acid (V), *Applied Nanoscience (Switzerland)*. 10 (2020) 4703–4716. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01419-6>.
- [138] D.İ. Çifçi, N. Aydın, Comparison of H₃PO₄ and ZnCl₂ activated filtered coffee waste carbon-based adsorbents in methylene blue removal by using ultrasonic-assisted adsorption, *Arab J Sci Eng*. (2022). <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07248-9>.

- [139] A.E. Obaya-Valdivia, C. Montaña-Osorio, Y.M. Vargas-Rodríguez, Preparation of activated carbon from coffee waste as an adsorbent for the removal of Chromium (III) from water. Optimization for an experimental Box-Behnken design, *Chemistry (Switzerland)*. 2 (2020) 2–10. <https://doi.org/10.3390/chemistry2010002>.
- [140] L. Giraldo, J.C. Moreno-Pirajan, Synthesis of activated carbon mesoporous from coffee waste and its application in adsorption zinc and mercury ions from aqueous solution, *E-Journal of Chemistry*. 9 (2012) 938–948. <http://www.ejchem.net>.
- [141] P. Nowicki, P. Skibiszewska, R. Pietrzak, Hydrogen sulphide removal on carbonaceous adsorbents prepared from coffee industry waste materials, *Chemical Engineering Journal*. 248 (2014) 208–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.052>.
- [142] K.C. Kemp, S. bin Baek, W.G. Lee, M. Meyyappan, K.S. Kim, Activated carbon derived from waste coffee grounds for stable methane storage, *Nanotechnology*. 26 (2015). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/38/385602>.
- [143] W. Travis, S. Gadipelli, Z. Guo, Superior CO₂ adsorption from waste coffee ground derived carbons, *RSC Adv*. 5 (2015) 29558–29562. <https://doi.org/10.1039/c4ra13026j>.
- [144] S.H. Liu, Y.Y. Huang, Valorization of coffee grounds to biochar-derived adsorbents for CO₂ adsorption, *J Clean Prod*. 175 (2018) 354–360. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.076>.
- [145] Y.H. Hung, T.Y. Liu, H.Y. Chen, Renewable coffee waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells, *ACS Sustain Chem Eng*. 7 (2019) 16991–16999. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02405>.
- [146] Yuliusuman, A. Bernama, A.R. Nafisah, Synthesis and characterization of coffee based-activated carbon with different activation methods, in: *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, Institute of Physics Publishing, 2020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/742/1/012036>.
- [147] H.M. Chen, W.M. Lau, D. Zhou, Waste-coffee-derived activated carbon as efficient adsorbent for water treatment, *Materials*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15238684>.

- [148] H. Laksaci, B. Belhamdi, O. Khelifi, A. Khelifi, M. Trari, Elimination of amoxicillin by adsorption on coffee waste based activated carbon, *J Mol Struct.* 1274 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134500>.
- [149] E. Rosson, F. Garbo, G. Marangoni, R. Bertani, M.C. Lavagnolo, E. Moretti, A. Talon, M. Mozzon, P. Sgarbossa, Activated carbon from spent coffee grounds: A good competitor of commercial carbons for water decontamination, *Applied Sciences (Switzerland)*. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/app10165598>.
- [150] V. Boonamnuyvitaya, S. Sae-Ung, W. Tanthapanichakoon, Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, *Sep Purif Technol.* 42 (2005) 159–168. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.007>.
- [151] K. Kante, C. Nieto-Delgado, J.R. Rangel-Mendez, T.J. Bandoz, Spent coffee-based activated carbon: Specific surface features and their importance for H₂S separation process, *J Hazard Mater.* 201–202 (2012) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.053>.
- [152] D.W. Cho, J. Lee, K. Yoon, Y.S. Ok, E.E. Kwon, H. Song, Pyrolysis of FeCl₃-pretreated spent coffee grounds using CO₂ as a reaction medium, *Energy Convers Manag.* 127 (2016) 437–442. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.09.036>.
- [153] X. Wen, H. Liu, L. Zhang, J. Zhang, C. Fu, X. Shi, X. Chen, E. Mijowska, M.J. Chen, D.Y. Wang, Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes, *Bioresour Technol.* 272 (2019) 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.011>.
- [154] W.T. Tsai, S.C. Liu, C.H. Hsieh, Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue, *J Anal Appl Pyrolysis.* 93 (2012) 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.09.010>.
- [155] Z. Aly, V. Luca, Uranium extraction from aqueous solution using dried and pyrolyzed tea and coffee wastes, *J Radioanal Nucl Chem.* 295 (2013) 889–900. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1851-6>.

- [156] D. Tashima, Y. Hamasuna, D. Mishima, S. Kumagai, J.D.W. Madden, Microporous activated carbons from used coffee grounds for application to electric double-layer capacitors, *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*. 9 (2014) 343–350. <https://doi.org/10.1002/tee.21978>.
- [157] D.W. Cho, S. Kim, D.C.W. Tsang, N.S. Bolan, T. Kim, E.E. Kwon, Y.S. Ok, H. Song, Contribution of pyrolytic gas medium to the fabrication of co-impregnated biochar, *Journal of CO₂ Utilization*. 26 (2018) 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.06.003>.
- [158] D.W. Cho, D.C.W. Tsang, S. Kim, E.E. Kwon, G. Kwon, H. Song, Thermochemical conversion of cobalt-loaded spent coffee grounds for production of energy resource and environmental catalyst, *Bioresour Technol*. 270 (2018) 346–351. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.046>.
- [159] M.G. Plaza, A.S. González, C. Pevida, F. Rubiera, Green coffee based CO₂ adsorbent with high performance in postcombustion conditions, *Fuel*. 140 (2015) 633–648. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.014>.
- [160] N. Querejeta, M.V. Gil, F. Rubiera, C. Pevida, Sustainable coffee-based CO₂ adsorbents: toward a greener production via hydrothermal carbonization, *Greenhouse Gases: Science and Technology*. 8 (2017) 309–323. <https://doi.org/10.1002/ghg.1740>.
- [161] C.H. Chiang, J. Chen, J.H. Lin, Preparation of pore-size tunable activated carbon derived from waste coffee grounds for high adsorption capacities of organic dyes, *J Environ Chem Eng*. 8 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103929>.
- [162] D.W. Cho, J. Park, G. Kwon, J. Lee, G.J. Yim, W. Jung, Y.W. Cheong, Zirconia-assisted pyrolysis of coffee waste in CO₂ environment for the simultaneous production of fuel gas and composite adsorbent, *J Hazard Mater*. 386 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121989>.
- [163] J.H. Um, Y. Kim, C.Y. Ahn, J. Kim, Y.E. Sung, Y.H. Cho, S.S. Kim, W.S. Yoon, Biomass waste, coffee grounds-derived carbon for lithium storage, *Journal of Electrochemical*

Science and Technology. 9 (2018) 163–168.
<https://doi.org/10.5229/JECST.2018.9.3.163>.

- [164] I. Toda, T. Takahata, H. Ono, S. Ohshio, H. Akasaka, S. Himeno, T. Kokubu, H. Saitoh, Gas activation on carbon material with cell geometry using microwave heating, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. 35 (2010) 267–270.
- [165] O. Marincas, V. Floare-Avram, I. Feher, D. Lazăr, C. Voica, I. Grosu, Inexpensive adsorbents derived from coffee grounds for the treatment of wastewater, *Anal Lett*. 49 (2016) 2659–2670. <https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1125913>.
- [166] V. Zungu, L. Hadebe, P. Mpungose, I. Hamza, J. Amaku, B. Gumbi, Fabrication of biochar materials from biowaste coffee grounds and assessment of its adsorbent efficiency for remediation of water-soluble pharmaceuticals, *Sustainability (Switzerland)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/su14052931>.
- [167] A. Nakanishi, M. Tamai, N. Kawasaki, T. Nakamura, M. Araki, S. Tanada, Characterization of water adsorption onto carbonaceous materials produced from food wastes, *J Colloid Interface Sci*. 255 (2002) 59–63. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8651>.
- [168] F.M. Nunes, M.A. Coimbra, Chemical characterization of the high molecular weight material extracted with hot water from green and roasted arabica coffee, *J Agric Food Chem*. 49 (2001) 1773–1782. <https://doi.org/10.1021/jf0012953>.
- [169] W. Simon, J.T. Clerc, *Elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, 1st ed., Alhambra, Madrid, 1970.
- [170] R. Lafi, A. ben Fradj, A. Hafiane, B.H. Hameed, Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 31 (2014) 2198–2206. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0171-7>.
- [171] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, A comparative study of the thermal decomposition of apple pulp in the absence and presence of phosphoric acid, *Polym Degrad Stab*. 75 (2002) 375–383. www.elsevier.com/locate/polydegstab.

- [172] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, 75 (1996) 987–998.
- [173] J. Peña, E. Cardona, L. Ríos, Síntesis de óxidos de silicio de altas área superficial y porosidad empleando el método sol-gel en presencia de glicerol y monoestearato de glicerilo como estructurantes., *Dyna (Medellin)*. 75 (2008) 207–216.
- [174] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 87 (2015) 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [175] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology, and applications, Academic Press, 1999.
- [176] J.Miguel. Martín Martínez, Adsorción física de gases y vapores por carbones, Universidad de Alicante, 1990.
- [177] Z. Li, L. Deng, I.A. Kinloch, R.J. Young, Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres, *Prog Mater Sci*. 135 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101089>.
- [178] M. Asadullah, S. Zhang, C.Z. Li, Evaluation of structural features of chars from pyrolysis of biomass of different particle sizes, *Fuel Processing Technology*. 91 (2010) 877–881. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.08.008>.
- [179] H.N. Tran, S.J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review, *Water Res*. 120 (2017) 88–116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>.
- [180] I. Bresinska, K.J. Baikus, Studies of Gd(III)-exchanged Y-type zeolites relevant to magnetic resonance imaging, *Journal of Physical Chemistry*. 98 (1994) 12989–12994. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [181] J. Bronic, B. Suboti, Removal of gadolinium ions from solutions using granulated zeolites, *J Radioanal Nucl Chem*. 100 (1986) 91–101.

- [182] C. Colella, Ion exchange equilibria in zeolite minerals, *Miner Depos.* 31 (1996) 554–562.
- [183] R.M. Barrer, J. Klinowski, Ion exchange in mordenite, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 70 (1974) 2362–2367.
<https://doi.org/10.1039/F19747002362>.
- [184] J.F. Cortina Moreno, Preparación y caracterización de zeocarbones, Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2013.