

Comparación del Comportamiento de Grafeno y Carbón Activado en la Adsorción de Ketorolaco

Ketorolac adsorption behavior on graphene and activated carbon

Cortez-Garza, Yuvicela Leticia¹, García-Lugo, Aime Joselyn¹, Escamilla-Peña, José Luis¹, Guerra-Cuellar, Sabdiel Adisai¹, Guevara-Chávez, Juanita Yazmin¹, Pat-Espadas, Aurora Margarita², Ríos-Hurtado, Jorge Carlos^{1*}

¹Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 Km.5 Los Bosques, Monclova, Coahuila, 25710.

²CONAHCyT, Estación Regional del Noroeste del Instituto de Geología de la UNAM, Luis D Colosio S/N Esquina Madrid, Hermosillo 83200, Sonora, Mexico.

* Corresponding Author: jorgerios@uadec.edu.mx

Recibido: 04 de octubre de 2023

Aceptado: 28 de noviembre de 2023

Resumen

El agua es un recurso esencial para la vida y diversas industrias, pero está cada vez más contaminada con una amplia gama de contaminantes, incluidos los contaminantes emergentes. Entre los contaminantes emergentes, los productos farmacéuticos han recibido una atención particular debido a su amplio uso y sus efectos aún desconocidos en el medio ambiente. Los métodos convencionales de tratamiento de aguas no logran eliminar eficazmente estos contaminantes, lo que ha llevado al desarrollo de nuevas técnicas y materiales para su eliminación. La adsorción utilizando materiales, como el carbón activado (sistema carbonoso nanoestructurado) y el grafeno (material en bulk), ha sido objeto de intensa investigación debido a su alta capacidad de adsorción y debido a que han mostrado resultados prometedores en la remoción de estos contaminantes. El presente estudio comparó dos diferentes materiales y sus compuestos para la remoción de ketorolaco de soluciones a diferentes concentraciones, en el cual se logró una remoción eficiente mediante la modificación de dichos materiales con ZnO. Ambos materiales presentaron cargas superficiales neutras, y cuando fueron modificados con ZnO al 5% lograron la mayor capacidad de adsorción de ketorolaco, de 24.53 mg/g y 24.72 mg/g para el carbón activado y grafeno respectivamente.

Palabras clave: adsorción, carbón activado, grafeno, ketorolaco, materiales compuestos.

Abstract

Water is an essential resource for life and various industries, but it is increasingly contaminated with a wide range of pollutants, including emerging contaminants. Among emerging contaminants, pharmaceuticals have received particular attention because of their widespread use and yet unknown effects on the environment. Conventional water treatment methods fail to effectively remove these contaminants, which has led to the development of new techniques and materials for their removal. Adsorption using carbonaceous materials, such as activated carbon and graphene, has been the subject of intense research due to their high adsorption capacity and because they have shown promising results in the removal of these contaminants. The present study compared two different materials and their composites for the removal of ketorolac from solutions at different concentrations, in which efficient removal was achieved by modifying these materials with ZnO. Both materials presented neutral surface charges, and when modified with 5% ZnO achieved the highest ketorolac adsorption capacity, of 24.53 mg/g and 24.72 mg/g for carbon and graphene respectively.

Keywords: adsorption, activated carbon, graphene, ketorolac, composite materials.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso vital para todos los organismos vivos y para muchas industrias, sin embargo, en la actualidad esta se encuentra repleta de macro y micro contaminantes (Rathi y col. 2021). En épocas recientes se han detectado sustancias a las que se les ha denominado “contaminantes emergentes”. Los contaminantes emergentes son de distinto origen y naturaleza química entre las cuales se encuentran productos como: plaguicidas, cosméticos, artículos de limpieza, aseo personal y fármacos (Barahona y col., 2021).

En años recientes se ha prestado especial atención a la presencia y los efectos de los productos farmacéuticos en el medio ambiente, especialmente en medios acuáticos dado que su impacto en la biota acuática y la salud humana aún no se han estudiado de manera adecuada (Kosjek y col. 2005; Bottoni y col. 2010). Los efluentes con fármacos son bioactivos y se ha determinado que su existencia en el medio ambiente es perjudicial tanto para la vida acuática como para los seres humanos (Khan y col., 2020).

En la vida diaria se utiliza de manera frecuente una variedad de medicamentos esenciales, como analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos (AINES). Algunos ejemplos de estos medicamentos son el ibuprofeno, diclofenaco, ácido acetilsalicílico paracetamol y ketorolaco. Sin embargo, estos productos farmacéuticos generan residuos que poseen actividad biológica y que actualmente se consideran contaminantes de interés emergente en las aguas de vertido (Azogue Azogue y Cedeño Peñarrieta., 2019).

La presencia de AINES en muestras de efluentes ha sido confirmada por diversas investigaciones (Huerta y col. 2018; Cerro-López y col., 2021). Por ello es necesario el implemento de métodos y materiales para su eliminación, dado que las plantas tradicionales de tratamiento de aguas no logran eliminar estos contaminantes y se han encontrado residuos incluso en aguas tratadas (Al-Farsi y col., 2018). Los procesos como dilución, sorción, fotólisis, volatilización y biodegradación se han probado en la remoción de este tipo de contaminantes (Matamoros y col. 2016; Apriceno y col. 2019; Ivanets y col. 2020; Kooijman y col., 2020; Tan y col., 2020; Yang y col., 2022). En las últimas décadas los procesos de tratamiento convencionales y avanzados han recibido mayor atención. La adsorción a través de materiales carbonosos ha ocupado el foco central de la investigación y el desarrollo de tecnologías de eliminación de estos contaminantes emergentes (Ahmed y col. 2021).

Dentro de los esfuerzos para la efectiva remoción de estos contaminantes han surgido novedosas investigaciones tanto de técnicas como de materiales. Sarker y col. (2018) emplearon

compuestos organometálicos con porosidad elevada, para adsorber fármacos como naproxeno y ketorolaco del agua. Se observó que parte de sus compuestos mostró una adsorción comparable de 2.1 a 1.4 veces la de carbones activados comerciales y prístina, respectivamente. Su rendimiento de adsorción fue muy competitivo con otros adsorbentes reportados en la literatura. Atribuyeron este mejor rendimiento a la presencia de diversos grupos funcionales en los compuestos. Parte de lo reportado se menciona la regeneración del material para obtener sin deterioro grave mediante lavados con etanol. Hiew y col., (2019) probaron la remoción de diclofenaco en solución acuosa por medio de un aerogel tridimensional de óxido de grafeno reducido (rGO). La máxima capacidad de adsorción del fármaco fue de 596.71 mg/g.

Sahin y col. (2020) elaboraron biocompuestos a base de carbón activado y óxido de grafeno como materiales adsorbentes para la eliminación de ibuprofeno en aguas residuales. A su vez se incrustaron en una red polimérica PVA, donde la eliminación de ibuprofeno aumento del 11% al 84%. Por otra parte, Checa y col. (2020) emplearon un compuesto óxido de grafeno/ Titania como catalizador para la remoción de: paracetamol, antipirina, cafeína, hidroclorotiazida, sulfametoxazol, ketorolaco, metoprolol y diclofenaco. Además del catalizador, emplearon proceso de oxidación avanzada que involucran ozono y radiación visible LED.

Feng y col. (2021) emplearon un método hidrotermal de un solo paso sintetizado con óxido de grafeno reducido inmovilizado con β -ciclodextrina (β -CD/rGO) aplicado para la eliminación de naproxeno de los ambientes acuáticos. La máxima capacidad de adsorción en equilibrio de naproxeno a 313 °K fue de 361.85 mg/g, la adsorción encaja con la cinética de pseudo segundo orden y el modelo de adsorción de Langmuir. Al-Khateeb y col. (2022) desarrollaron un nanocompuesto utilizando Fe₃O₄ y nanoplaquetas de grafeno para la emiminacion de; ibuprofeno (IP), ketroprofeno (KP), naproxeno (NX) y sal sódica de diclofenaco (DF), las cuales se encontraban en aguas residuales. La capacidad de adsrccion fue de 8.76, 10.6, 14.3 y 7.63 mg/g para KP, NX, DF y IP, respectivamente.

El carbón activado es ampliamente utilizado para remediación ambiental, además tiene diversas aplicaciones en la industria, medicina y tratamiento de aguas, entre otras (Vitela Rodríguez., 2011). En recientes investigaciones se le ha dado un papel importante en la remoción de contaminantes emergentes (Gil y col., 2018). Gu y col. (2019) investigaron la remoción de ibuprofeno mediante carbón activado el cual fue impregnado

con TiO₂. Para el proceso se tomaron en cuenta parámetros como concentración inicial, temperatura y pH de la solución. La mayor remoción fue del 92% de la solución de ibuprofeno bajo luz ultravioleta en 4 horas, esto debido a la sinergia de adsorción y fotodegradación.

Se realizó un compósito a partir de zeolitas naturales diferentes y como precursor de carbón activado alcohol furfúrico, con el fin de ser probados en la remoción de ketorolaco trometamina y cafeína en solución acuosa. Los resultados experimentales se ajustaron a dos modelos cinéticos Lagergren y Ho-Mckay se observa que los compuestos muestran un mismo comportamiento de sorción, pero alcanzan su equilibrio a diferentes tiempos aplicados (Flores, 2019). Taoufik y col. (2019) evaluaron tres compuestos de dióxido de titanio recubiertos con carbón activado como adsorbentes en la eliminación de: ácidos clorhídrico, gálico y salicílico de soluciones acuosas. El análisis de las isothermas de adsorción y las propiedades cinéticas revela que la adición de TiO₂ aumentó las capacidades de adsorción del material inicial.

Conde-Rivera y col. (2021) sintetizaron carbón activado a partir de residuos de llantas el cual modificó superficialmente con la adición de TiO₂. El carbón activado tenía un tamaño de poro mayor a 50 nm con un área superficial de 140 m²/g, se alcanzó una eliminación del 93% en los primeros 2 min, atribuido principalmente a la adsorción. Capistrano y col. (2023) investigaron la eliminación de ibuprofeno (IBP) en una solución acuosa utilizando el carbón activado de aserrín de acacia modificado con ácido fosfórico. Con una dosis de adsorbente de 0.20 g, un tiempo de contacto de 60 min y una concentración inicial de IBP de 400 ppm, se logró una eliminación del 98.61 %.

Actualmente, el ketorolaco es uno de los AINES más utilizados, debido a que es el analgésico más potente y efectivo para usar después de una cirugía con una eficacia comparable a la de los opioides (Marzuillo y col., 2018). Comúnmente se administra como la sal de trometamina por vía oral, intramuscular, intravenosa o como una solución oftálmica tópica. Se considera un AINE de primera generación, con una eficacia 800 veces superior a la de la aspirina con una vida media biológica de 4-6 h (Sarkar y col., 2017). No es adictivo por naturaleza y no provoca náuseas ni efectos secundarios respiratorios. En su forma más frecuente (tableta oral), el fármaco llega al cuerpo humano a través del sistema gastrointestinal, que sufre sangrado y desarrolla gastritis después de una administración prolongada (Massó González y col., 2010). Debido al aumento en su consumo es uno de los contaminantes emergentes con mayor presencia en aguas residuales. Por lo que en esta investigación se busca remover por la técnica de adsorción este fármaco presente en soluciones acuosas simuladas mediante la comparación del comportamiento entre el carbón activado y el grafeno, así como la modificación de estos con óxido de zinc.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para llevar a cabo el desarrollo experimental de este trabajo se utilizaron los siguientes materiales: cápsulas de ketorolaco de 10 mg marca Medimart elaborado por PROGELA S.A de C.V., agua tridestilada y nitrato de zinc hexahidratado grado reactivo marca Analytika, carbón activado granular marca Purikor, grafeno de grado comercial, hidróxido de potasio grado reactivo marca Jalmek, Se empleó una incubadora LabTech-LSI3016a.

Determinación de sitios activos. Este procedimiento se realizó de acuerdo con el método establecido por Boehm en 1994 (Boehm., 1994). Esta técnica se propuso con el fin de caracterizar los grupos superficiales de oxígeno en carbón activado. Esta técnica utiliza cuatro bases distintas (NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH y NaOC₂H₅) y el ácido clorhídrico para llevar a cabo la caracterización. En este procedimiento se utiliza diferentes bases para neutralizar los grupos superficiales ácidos en carbón activado. NaHCO₃ se utiliza para neutralizar los grupos carboxílicos, NaOH se utiliza para neutralizar los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, y Na₂CO₃ se utiliza para neutralizar las lactonas y carboxílicos. Además, los ácidos carboxílicos se consideran "fuertes" y los fenoles "débiles" debido a su capacidad para renunciar a protones (León Corredor y col. 2021).

Para este proceso se tomaron en cuenta 3 de las 4 soluciones neutralizantes, se emplearon 0.1 g de muestra en 25 mL de una solución neutralizante. Estos componentes se colocaron en tubos tipo falcon de 50 mL, se sellaron y se sometieron a agitación constante a 100 rpm a una temperatura de 25 °C durante 5 días. Una vez transcurrido este tiempo, se filtró la solución y se tituló con una solución 0.1 M de HCl. En la Tabla 1 se observan las fórmulas para la determinación de estos grupos.

Tabla 1. Ecuaciones para la determinación de sitios activos

Ecuaciones	Solución titulante con concentración 0.1 M
$C_{SC} = C_{SC}$	NaHCO ₃
$C_{SCL} = C_{SC} + C_{SL}$	Na ₂ CO ₃
$C_{SCLF} = C_{SC} + C_{SL} + C_{SF}$	NaOH

En donde:

CSC= Concentración de sitios carboxílicos, (meq/g)

CSCL= Concentración de sitios carboxílicos y lactónicos, (meq/g)

CSL= Concentración de sitios lactónicos, (meq/g)

CSCa= Concentración de sitios carbonilos, (meq/g)

CSCLF= Concentración de sitios carboxílicos, lactónicos y fenólicos, (meq/g)

Las concentraciones de los sitios activos en la superficie del carbón activado se calcularon con la siguiente

ecuación (Ec. 1)

$$CSA = (V_o(C_o - C_f)) / m \times 1000 \quad \text{Ec.1}$$

En donde:

CSA= Concentración de sitios activos (meq/g)

V_o= Volumen inicial de la solución neutralizante (L)

C_o= Concentración inicial de la solución neutralizante (eq/L)

C_f= Concentración final de la solución neutralizante (eq/L)

m= Masa del carbón activado (g)

La concentración final (C_f) de la solución neutralizante fue determinada con los datos de la titulación y utilizando la Ec. 2

$$C_f = (V_T * C_T) / V_m \times 1000 \quad \text{Ec.2}$$

En donde:

V_T= Volumen utilizado de la solución titulante, (mL)

C_T = Concentración de la solución titulante, (eq/L)

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante, (mL)

Determinación de punto de carga cero (PCC). La determinación de este parámetro es crucial para comprender cómo la superficie del material se comporta en relación con el pH. La determinación del punto de carga cero del adsorbente permite establecer la distribución de cargas globales sobre la superficie y con ello la capacidad particular para retener los diversos contaminantes, ya sean de naturaleza aniónica o catiónica (Villa, 2013).

Para determinar el punto de carga cero de cada material, se ajustó el pH de agua destilada en un rango de 3 a 11, para ello se utilizaron soluciones 0.1 M de HCl y NaOH. En tubos tipo Falcon se pesaron 20 mg de ambos materiales (carbón activado y grafeno) para cada una de las diferentes soluciones. Utilizando una pipeta volumétrica de 10 mL se agregó a cada tubo la solución correspondiente. Estos tubos fueron colocados en una incubadora de la marca Labtech y se dejaron incubar durante un período de 24 horas. En la Tabla 2 se indican los parámetros iniciales de pH utilizados tanto para el carbón activado como para el grafeno. La prueba fue realizada por duplicado.

Tabla 2. Parámetros iniciales del punto de carga cero de los materiales.

pH	3.06	4.	5.01	6.09	7.07
inicial	8.04	8.91	9.96	10.91	

Isotermas de adsorción. Para llevar a cabo el isoterma de adsorción de azul de metileno se prepararon 4 soluciones a concentraciones de 1, 5, 10 y 20 ppm manteniendo un pH neutro de 7. Se midió la absorbancia de cada una de las soluciones en un UV-Vis. Se pesaron 20 mg de ambos materiales en tubos Falcon, los cuales se pusieron en contacto con 10 mL de cada una de las soluciones, todas las pruebas se realizaron por duplicado, después se llevaron a la incubadora durante un tiempo de 24 h. De la misma forma, los valores de absorbancia finales se midieron en UV-Vis.

Se construyó una curva de calibración con los valores de absorbancia, obteniendo una ecuación de la recta, mediante la cual fue posible el cálculo de las concentraciones iniciales y finales (Ec. 3)

$$C = \frac{A - 0.006}{0.045} \quad \text{Ec. 3}$$

En dónde:

C= concentración

A= absorbancia

Por medio de los valores de las concentraciones iniciales y finales, la masa del material y el volumen de la solución se calcula la capacidad de adsorción máxima, con la Ec.4:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_f)(V)}{m} \quad \text{Ec. 4}$$

Isoterma de Freundlich. La isoterma de Freundlich representa un proceso de adsorción no ideal de formación en superficies heterogéneas; esto considera que los sitios de adsorción se ocupan primero por enlaces fuertes y que al incrementar la ocupación de los sitios de adsorción la fuerza de enlace decrece (Herrejón Figueroa y col. 2008). El modelo se expresa por la Ec. 5:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ec. 5}$$

En donde:

q_e = cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio (mg/g)

C_e = concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/g)

K_f = indica la capacidad de adsorción en la fase de la solución (L/g)

n = medición de la magnitud acumulativa

RESULTADOS Y DISCUSION

Determinación de grupos funcionales. En la Tabla 4 se muestran los resultados de la determinación de los grupos funcionales para ambos materiales.

Tabla 4. Grupos funcionales presentes en carbón activado y grafeno

Materiales	Grupos funcionales activos
Carbón activado	Ácidos carboxílicos y fenoles
Grafeno	Ácidos carboxílicos

Estos grupos funcionales contribuyen a las propiedades de adsorción del carbón activado, ya que interactúan con los compuestos presentes en el medio ambiente, como contaminantes orgánicos e inorgánicos, y pueden ser atribuidos al proceso de elaboración y activación de dichos materiales; este procedimiento se realizó con el fin de conocer el comportamiento superficial y químico del material. Los datos obtenidos en el carbón activado coinciden con los resultados obtenidos por (Qu y col. 2019).

Tabla 3. Nomenclatura de las muestras

Muestra	Composición
CA	Carbón activado
CA/ZnO 1%	Carbón activado dopado con 1% de ZnO
CA/ZnO 5%	Carbón activado dopado con 5% de ZnO
G	Grafeno
G/ZnO 1%	Grafeno dopado con 1% de ZnO
G/ ZnO 5%	Grafeno dopado con 5% de ZnO

Por otro lado, los grupos funcionales del grafeno y su distribución están determinados por variaciones en su método de obtención y oxidación, además del material de partida (grafito) y esto determina sus propiedades. Estos resultados concuerdan con lo publicado por (García Martínez., 2013).

Punto de carga cero (PCC). En la Figura I se encuentra el grafico del PCC del carbón activado con un valor de pH de 7.5, esto nos indica que por debajo de este pH el material tendrá una mayor afinidad de adsorber aniones, y cationes a valores superiores al mismo. La carga superficial del material puede ser atribuida a los grupos funcionales que se encuentran en ella (Villa., 2013).

En la Figura 2 se muestra el punto de carga cero correspondiente al grafeno, el cual se encuentra con un valor de pH de 3.7, esto nos indica que por debajo de este valor el material será capaz de adsorber aniones y por encima del mismo adsorberá cationes, lo cual está indicado en la literatura (Pellenz y col., 2022)

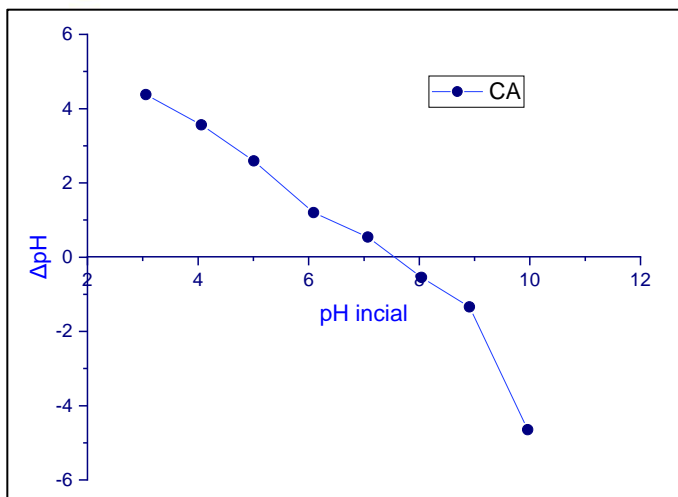


Figura 1. Distribución de carga del carbón activado

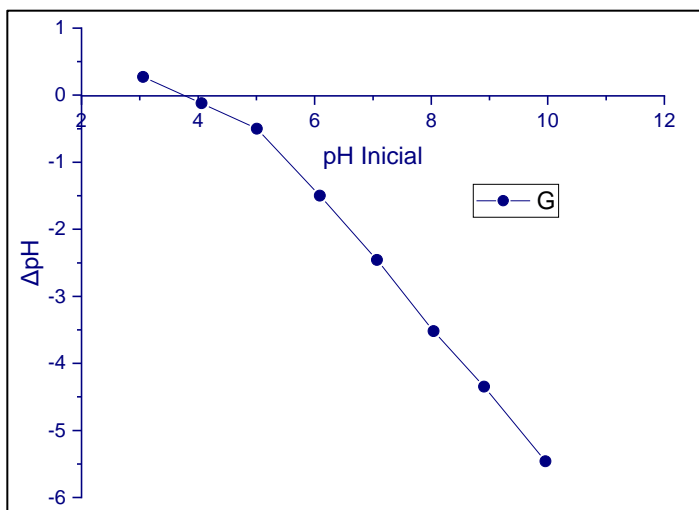


Figura 2. Distribución de carga del grafeno

Isotermas de adsorción. Como se observa, al modificar el carbón activado con óxido de zinc, el material mejora la capacidad de adsorción de ketorolaco a 20 ppm en soluciones simuladas. En la Figura 3 se muestra la comparación del comportamiento de adsorción del carbón activado (CA), carbón activado con 1% de óxido de zinc (CA/ZnO 1%), y finalmente el carbón activado con 5% de óxido de zinc (CA/ZnO 5%). En todas las concentraciones se muestra una mayor capacidad de adsorción por parte del CA/ZnO 5%, alcanzando una capacidad de adsorción máxima de 24.53 mg/g.

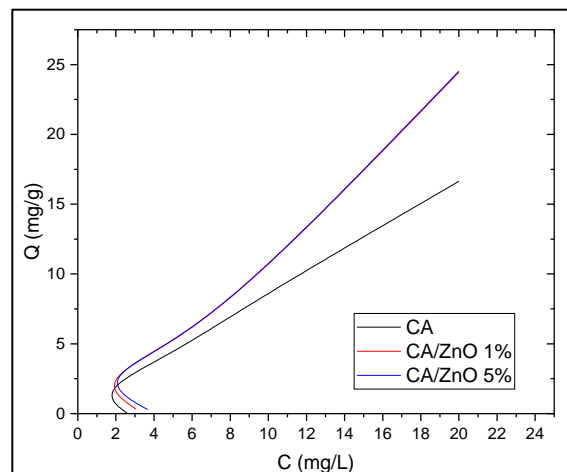


Figura 3. Gráfico de comparación de isoterma de adsorción de carbón activado.

En la Figura 4 se observa como la modificación mediante óxidos de zinc al grafeno, también mejora su capacidad de adsorción de ketorolaco a altas concentraciones, superando al CA modificado, alcanzando un valor de 24.72 mg/g en soluciones de 50 ppm.

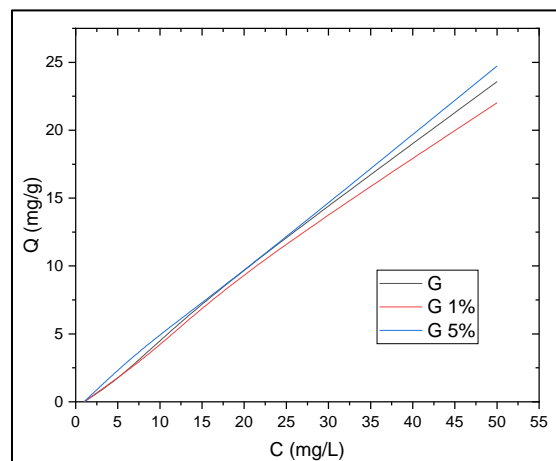
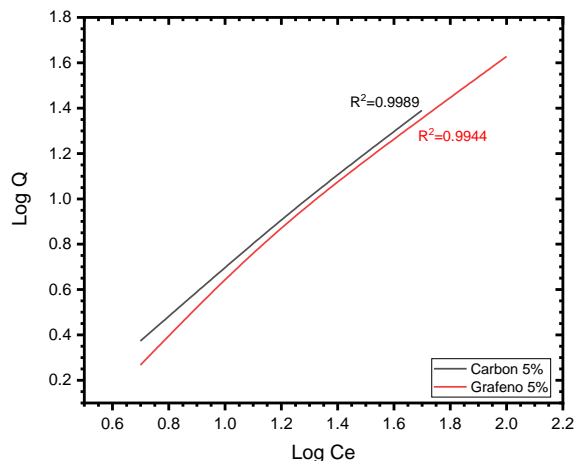


Figura 4. Gráfico de comparación de isoterma de adsorción del grafeno.

Ajuste al modelo de Freundlich. Con el objetivo de comparar que tan afines eran los materiales en las mismas condiciones a un modelo de isotermas de adsorción, se ajustaron al modelo de Freundlich, ya que este representa sistemas de

adsorción en los cuales la cantidad adsorbida aumenta de manera proporcional al incremento en la concentración del soluto, pero de manera no lineal. Es decir, la adsorción no sigue una relación lineal y la capacidad de adsorción varía con la concentración del soluto. En la Figura 5, se representa la comparación del ajuste de los materiales antes mencionados, en donde el grafeno es el que mejor ajusta al modelo, y esto se corrobora con el valor del coeficiente de correlación, el cual tiene un valor de 98.04%.



En la Figura 6 se ajustaron los datos de los materiales modificados con 1% de óxido de zinc, en el cual el que muestra un mejor ajuste es el carbón activado, ya que como se observa el valor del coeficiente de correlación es mayor, sin embargo, ambos materiales ajustan bien a dicho modelo.

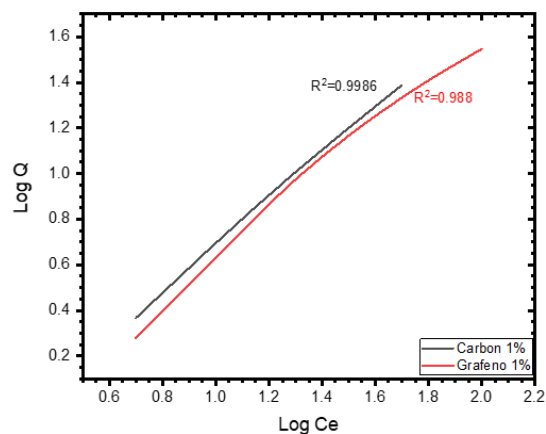
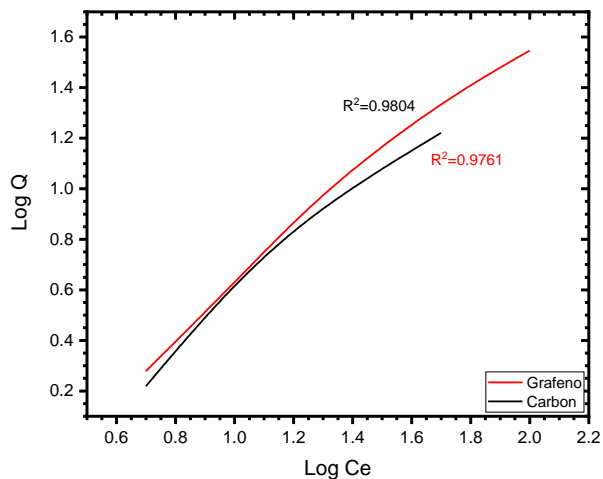


Figura 6. Comparación gráfica de ajuste a modelo de Freundlich de materiales modificados con ZnO al 1%

Finalmente se da a conocer en la Figura 7 el comportamiento de los materiales modificados al 5% frente al ajuste del modelo de Freundlich, en el cual nuevamente el que muestra un mejor ajuste es el carbón activado coeficiente de correlación de 0.9989, lo cual indica la linealidad del isoterma a este modelo.



En la Tabla 5 se pueden apreciar los valores de los parámetros del modelo de Freundlich, en los cuales las principales constantes son K_f y n . Este modelo describe la adsorción de solutos en una superficie sólida, el parámetro K_f se conoce como constante de adsorción de Freundlich y está relacionado con la

capacidad de adsorción del adsorbente. Un valor alto de K indica una mayor capacidad de adsorción.

El exponente n se conoce como exponente de Freundlich y está relacionado con la intensidad de la adsorción. Un valor alto de n indica una mayor intensidad de adsorción y una relación no lineal entre la concentración y la cantidad adsorbida. Si n es igual a 1, la adsorción es lineal y homogénea. Si n es mayor que 1, la adsorción es más favorable a concentraciones bajas del soluto. Si n es menor que 1, la adsorción es más favorable a concentraciones altas del soluto.

Tabla 5. Parámetros del modelo de Freundlich

Materiales	Log Q	K_f	n	R^2
CA	1.221	1.006542526	0.9935	0.9761
CA/ZnO 1%	1.388	0.896057348	1.116	0.9986
CA/ZnO 5%	1.38972	0.88691796	1.1275	0.9989
G	1.547	13.5300686	0.3131	0.9804
G/ZnO 1%	1.547	2.28507259	0.9834	0.988
G/ ZnO 5%	1.627	5.8317648	0.7801	0.9944

De acuerdo con la estructura molecular de los materiales a base de carbono, se ha demostrado la presencia de grupos hexagonales y no hexagonales, con dobles enlaces (Harris y col., 2008). Esto podría generar un mecanismo de interacción entre estos materiales con los adsorbatos que tienen un anillo aromático en su molécula. Además, también puede existir un mecanismo de interacción metal - π (Lee y col., 2020), dada la estructura del material carbonoso dopado con metales. En este sentido, los resultados indican una mayor interacción cuando los materiales fueron modificados con óxido de zinc, lo que da un indicio de que existen 2 tipos de mecanismos: interacción entre el anillo aromático del ketorolaco y la estructura carbonosa del grafeno y del carbón activado y también una interacción metal- π entre el zinc y el anillo aromático de la estructura del ketorolaco.

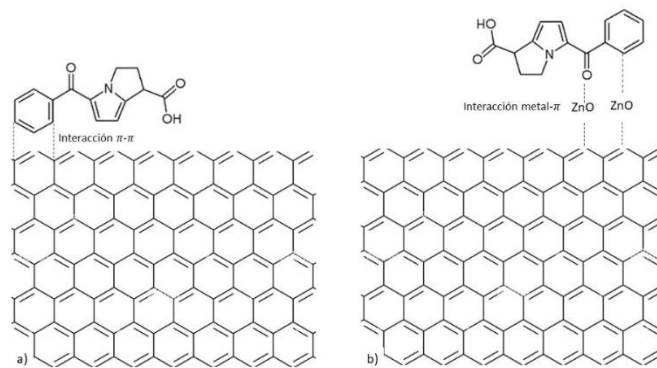


Figura 8. Estructuras de a) grafeno con ketorolaco con interacción π - π y b) grafeno dopado con óxido de zinc y ketorolaco con interacción metal- π .

CONCLUSIONES

Se logró la remoción efectiva del ketorolaco a partir de materiales adsorbentes modificados con ZnO. Mediante la determinación del punto de carga cero, se obtuvo el valor respecto a pH en cual los diferentes materiales tiene una carga superficial neutra, los valores fueron de 3.7 y 7.5, para el grafeno y carbón activado, respectivamente. Los resultados experimentales de adsorción sugieren que existe un considerable contraste en la capacidad de remoción la cual depende de la estructura molecular y los sitios activos que presenta el material ya que éstos son áreas específicas en la superficie del material donde los adsorbatos se adhieren, la capacidad de adsorción se ve influenciada con la disponibilidad de estos sitios activos.

La capacidad máxima de adsorción para ambos materiales se presentó cuando fueron modificados con ZnO al 5%, logrando una capacidad máxima de 24.53 mg/g y 24.72 mg/g para el carbón activado y grafeno respectivamente. En lo cual se demuestra un aumento significativo del material de refuerzo. A partir de las pruebas isotérmicas realizadas para los materiales y compuestos se determinó que los materiales son aptos para la adsorción de ketorolaco, a su vez que ajusto al modelo de Freundlich con factor lineal (R^2) en cada prueba cercano a 1, lo que indica la no saturación de los sitios de adsorción de los materiales empleados y el correcto ajuste a dicho modelo.

Ambos materiales muestran un área de oportunidad para remoción de distintos contaminantes, esto puede probarse con distintos experimentos, ya que este tipo de materiales tienden a ser eficientes en cuanto a remoción en efluentes acuosos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahmed, S. F., Mofijur, M., Nuzhat, S., Chowdhury, A. T., Rafa, N., Uddin, M. A., Inayat, A., Mahlia, T. M. I., Ong, H. C., Chia, W. Y., & Show, P. L. (2021). Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *Journal of hazardous materials*, *416*, 125912. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125912>
- Al-Farsi, R., Ahmed, M., Al-Busaidi, A., & Choudri, B. S. (2018). Assessing the presence of pharmaceuticals in soil and plants irrigated with treated wastewater in Oman. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, *7*(2), 165-172. <https://doi.org/10.1007/s40093-018-0202-1>
- Al-Khateeb, L. A., Hakami, W., Abdel Salam, M., Sanari, J. A., El-Shaheny, R., & El-Maghrabey, M. (2022). Solid phase-fabrication of magnetically separable Fe₃O₄@graphene nanoplatelets nanocomposite for efficient removal of NSAIDs from wastewater. Perception of adsorption kinetics, thermodynamics, and extra-thermodynamics. *Analytica Chimica Acta*, *1223*, 340158. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340158>
- Apriceno, A., Astolfi, M. L., Girelli, A. M., & Scuto, F. R. (2019). A new laccase-mediator system facing the biodegradation challenge: Insight into the NSAIDs removal. *Chemosphere*, *215*, 535-542. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.086>
- Azogue Azogue, L. E., & Cedeño Peñarrieta, W. A. (2019). *Eliminación del contaminante de interés emergente: Ketorolaco a partir de disoluciones acuosas, mediante procesos de biosorción oxidación avanzada* [Universidad Estatal Amazónica].
- Barahona, C. J. M., Carrasco, A. M., Ávila, J. L. O., Duran, I. R. C., & Valenzuela, E. J. R. (2021). Modelo del Proceso de Fabricación de Grafeno a través del Método de Exfoliación Electroquímica.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, *32*(5), 759-769. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- Bottoni, P., Caroli, S., & Caracciolo, A. B. (2010). Pharmaceuticals as priority water contaminants. *Toxicological & Environmental Chemistry*, *92*(3), 549-565. <https://doi.org/10.1080/02772241003614320>
- Capistrano, A. J. R., Labadan, R. J. D., Viernes, J. E. B., Aragua, E. M., Palac, R. N., & Arazo, R. O. (2023). Ibuprofen removal using activated carbon from acid-modified Acacia sawdust. *Energy, Ecology and Environment*, *8*(2), 101-112. <https://doi.org/10.1007/s40974-022-00264-3>
- Cerro-López, M., Castro-Pastrana, L. I., Toledo-Wall, M. L., Gómez-Oliván, L. M., & Saldivar-Santiago, M. D. (2021). Análisis de fármacos en aguas residuales de tres hospitales de la ciudad de Puebla, México. *Ingeniería del agua*, *25*(1), 59-73. <https://doi.org/10.4995/ia.2021.13660>
- Checa, M., Beltrán, F., Rivas, F., & Cordero, E. (2020). On the role of a graphene oxide/titania catalyst, visible LED and ozone in removing mixtures of pharmaceutical contaminants from water and wastewater. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *6*(9), 2352-2364.
- Conde-Rivera, L. R., Suarez-Escobar, A. F., Marin-Perez, J. J., Junco-Rodriguez, M. J., & Lopez-Suarez, F. E. (2021). TiO₂ supported on activated carbon from tire waste for ibuprofen removal. *Materials Letters*, *291*, 129590. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129590>
- Feng, X., Qiu, B., Dang, Y., & Sun, D. (2021). Enhanced adsorption of naproxen from aquatic environments by β-cyclodextrin-immobilized reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, *412*, 128710. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128710>
- Flores, H. (2019). Drug removal (ketorolac, tromethamine and caffeine) by natural zeolite-activated carbon composites.
- García Martínez, V. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo.
- Gil, A., Taoufik, N., García, A., & Korili, S. A. (2018). Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environmental technology*.
- Gu, Y., Yperman, J., Carleer, R., D'Haen, J., Maggen, J., Vanderheyden, S., Vanreppelen, K., & Garcia, R. M. (2019). Adsorption and photocatalytic removal of Ibuprofen by activated carbon impregnated with TiO₂ by UV-Vis monitoring. *Chemosphere*, *217*, 724-731. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.068>
- Harris, Peter J. F., Liu, Zheng and Suenaga, Kazu (2008) Imaging the atomic structure of activated carbon. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *20* (36). 362201.
- Herrejón Figueroa, M. L., Limón Rodríguez, B., & Martínez Miranda, V. (2008). Cinética e isoterma de adsorción de Pb (II) en el suelo de Monterrey. *Ingenierías*, *11*(41), 24-31.
- Hiew, B. Y. Z., Lee, L. Y., Lai, K. C., Gan, S., Thangalazhy-Gopakumar, S., Pan, G.-T., & Yang, T. C.-K. (2019). Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Research*,

- 168, 241-253.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.030>
- Huerta, B., Rodríguez-Mozaz, S., Lazorchak, J., Barcelo, D., Batt, A., Wathen, J., & Stahl, L. (2018). Presence of pharmaceuticals in fish collected from urban rivers in the U.S. EPA 2008–2009 National Rivers and Streams Assessment. *Science of The Total Environment*, *634*, 542-549.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.387>
- Ivanets, A., Prozorovich, V., Roshchina, M., Grigoraviciute-Puroniene, I., Zarkov, A., Kareiva, A., Wang, Z., Srivastava, V., & Sillanpää, M. (2020). Heterogeneous Fenton oxidation using magnesium ferrite nanoparticles for ibuprofen removal from wastewater: optimization and kinetics studies. *Journal of Nanomaterials*, *2020*, 1-9.
- Lee, X.J.; Lee, L.Y.; Hiew, B.Y.Z.; Gan, S.; Thangalazhy-Gopakumar, S.; Ng, H.K. Valorisation of oil palm wastes into high yield and energy content biochars via slow pyrolysis: Multivariate process optimisation and combustion kinetic studies. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2020**, *3*, 601–610.
- Khan, N. A., Khan, S. U., Ahmed, S., Farooqi, I. H., Yousefi, M., Mohammadi, A. A., & Changani, F. (2020). Recent trends in disposal and treatment technologies of emerging-pollutants- A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *122*, 115744.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115744>
- Kooijman, G., de Kreuk, M. K., Houtman, C., & van Lier, J. B. (2020). Perspectives of coagulation/flocculation for the removal of pharmaceuticals from domestic wastewater: A critical view at experimental procedures. *Journal of Water Process Engineering*, *34*, 101161.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101161>
- Kosjek, T., Heath, E., & Krbavčič, A. (2005). Determination of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAIDs) residues in water samples. *Environment International*, *31*(5), 679-685.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.12.001>
- León Corredor, C. D., Rivera Prieto, A. M., & Villalba Bareño, O. A. (2021). *Montaje del método analítico Boehm, para la determinación de la química superficial en sólidos porosos y aplicación en el estudio de carbones activados obtenidos a partir de cáscara de mangostino*
- Marzuillo, P., Calligaris, L., Amoroso, S., & Barbi, E. (2018). Narrative review shows that the short-term use of ketorolac is safe and effective in the management of moderate-to-severe pain in children. *Acta Paediatrica*, *107*(4), 560-567.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1111/apa.14189>
- Massó González, E. L., Patrignani, P., Tacconelli, S., & Rodríguez, L. A. G. (2010). Variability among nonsteroidal antiinflammatory drugs in risk of upper gastrointestinal bleeding. *Arthritis & Rheumatism*, *62*(6), 1592-1601.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1002/art.27412>
- Matamoros, V., Uggetti, E., García, J., & Bayona, J. M. (2016). Assessment of the mechanisms involved in the removal of emerging contaminants by microalgae from wastewater: a laboratory scale study. *Journal of hazardous materials*, *301*, 197-205.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.050>
- Pellenz, L., de Oliveira, C. R. S., da Silva Júnior, A. H., da Silva, L. J. S., da Silva, L., de Souza, A. A. U., Ulson, S. M. d. A. G., Borba, F. H., & da Silva, A. (2022). A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. *Separation and Purification Technology*, 122435.
- Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zhang, Q., & Su, H. (2019). Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel*, *249*, 45-53.
- Rathi, B. S., Kumar, P. S., & Show, P.-L. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of hazardous materials*, *409*, 124413.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>
- Sahin, O. I., Saygi-Yalcin, B., & Saloglu, D. (2020). Adsorption of ibuprofen from wastewater using activated carbon and graphene oxide embedded chitosan-PVA: equilibrium, kinetics, and thermodynamics and optimization with central composite design. *Desalination and Water Treatment*, *179*, 396-417.
- Sarkar, G., Orasugh, J. T., Saha, N. R., Roy, I., Bhattacharyya, A., Chattopadhyay, A. K., Rana, D., & Chattopadhyay, D. (2017). Cellulose nanofibrils/chitosan based transdermal drug delivery vehicle for controlled release of ketorolac tromethamine [10.1039/C7NJ02539D]. *New Journal of Chemistry*, *41*(24), 15312-15319.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ02539D>
- Sarker, M., Song, J. Y., & Jhung, S. H. (2018). Adsorptive removal of anti-inflammatory drugs from water using graphene oxide/metal-organic framework composites. *Chemical Engineering Journal*, *335*, 74-81.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.138>
- Tan, C., Wu, H., He, H., Lu, X., Gao, H., Deng, J., & Chu, W. (2020). Anti-inflammatory drugs degradation during LED-UV365 photolysis of free chlorine: roles of reactive oxidative species and formation of disinfection by-products. *Water research*, *185*, 116252.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116252>
- Taoufik, N., Elmchaouri, A., Anouar, F., Korili, S. A., & Gil, A. (2019). Improvement of the adsorption properties of an

- activated carbon coated by titanium dioxide for the removal of emerging contaminants. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100876. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100876>
- Villa, F. A. A. (2013). Determinación del punto de carga cero y punto isoeléctrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *RIAA*, 4(2), 27-36.
- Vitela Rodríguez, A. V. (2011). *Remoción de arsénico por medio de carbón activado modificado con nanopartículas de hidróxido de hierro*
- Yang, X., Zhang, X., Ngo, H. H., Guo, W., Huo, J., Du, Q., Zhang, Y., Li, C., & Yang, F. (2022). Sorptive removal of ibuprofen from water by natural porous biochar derived from recyclable plane tree leaf waste. *Journal of Water Process Engineering*, 46, 102627. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102627>